

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CONCRETOS REFRATÁRIOS AO
ATAQUE POR ESCÓRIA DE REDUÇÃO DE CHUMBO SECUNDÁRIO EM
FORNO ROTATIVO

Eduardo Prestes

Ponta Grossa
2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CONCRETOS REFRATÁRIOS AO
ATAQUE POR ESCÓRIA DE REDUÇÃO DE CHUMBO SECUNDÁRIO EM
FORNO ROTATIVO

Eduardo Prestes

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais como
requisito parcial à obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

Co-Orientador: Dr. Waldir de Sousa Resende

Agência Financiadora: CAPES

Ponta Grossa
2007

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

P936a Prestes, Eduardo
Avaliação do desempenho de concretos refratários ao ataque por escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo. / Eduardo Prestes. Ponta Grossa, 2007.
134f.
Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto
Co-orientador : Prof. Dr. Waldir de Sousa Resende

1. Concreto refratário. 2. Ataque por escória. 3. Forno rotativo de redução de chumbo secundário. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Resende, Waldir de Sousa. III.T.

CDD: 620.136

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (2005).

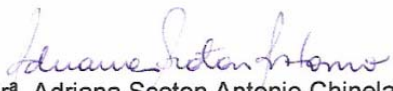
TERMO DE APROVAÇÃO

EDUARDO PRESTES

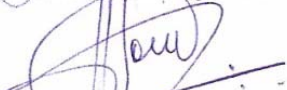
AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CONCRETOS REFRAATÓRIOS AO ATAQUE POR ESCÓRIA DE REDUÇÃO DE CHUMBO SECUNDÁRIO EM FORNO ROTATIVO

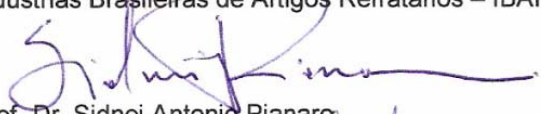
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:


Prof.ª Dr.ª Adriana Scoton Antonio Chinelatto
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG / PR

Co-Orientador:


Dr. Waldir de Sousa Resende
Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários – IBAR / SP


Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG / PR


Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCAR / SP

Ponta Grossa, 14 de dezembro de 2007.

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Dr^a. Adriana Scoton Antonio Chinelatto pela orientação e amizade.

Ao Dr. Waldir de Sousa Resende pelo apoio e orientação. Também pela disponibilização de produtos refratários e viabilização de testes laboratoriais junto às Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários – IBAR.

A todos os profissionais do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da IBAR, em especial ao Eng. Cláudio Zirpoli, Célio, Adalberto, Robson, Sra. Elizabete, Nílton e Cristiano.

Ao Sr. Rinaldo da Tamarana Metais, pelo fornecimento da amostra de escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo e disponibilização de visitas técnicas.

Ao Sr. Juvenil da Togni Materiais Refratários e ao Sr. Wagner Moulin da Magnesita, pelo fornecimento de produtos refratários.

A todos os amigos e colegas que diretamente ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

RESUMO

O chumbo reciclado produzido principalmente a partir da recuperação do chumbo de sucatas de baterias automotivas é denominado chumbo secundário. O processo de fusão e redução da sucata metálica de chumbo é realizado em pequenos fornos rotativos e o revestimento refratário normalmente empregado é composto por produtos formados a base de magnésia-cromo. O emprego de concretos refratários para este tipo de aplicação praticamente não é encontrado na literatura. Por isso, este trabalho apresenta uma avaliação, pelo ataque por escória, de concretos refratários comerciais selecionados para aplicação em fornos rotativos de redução de chumbo secundário em comparação com os refratários formados de magnésia-cromo. Após os testes de escorificação, estáticos e dinâmicos, os produtos refratários foram avaliados pela área do perfil de desgaste e de infiltração dos corpos de prova. A área foi obtida pelo emprego do software de análise de imagem "Image-Pro Plus 5.1". Para os produtos de melhor desempenho nos ensaios de escorificação foi realizado o estudo da corrosão pela análise da interface refratário-escória, utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e difratometria de raios X. Os refratários formados de magnésia-cromo apresentaram melhor resistência ao ataque por escória em relação aos concretos refratários avaliados. No entanto, um concreto refratário de alumina-cromo de baixo teor de cimento, a base coríndon branco, apresentou desempenho próximo dos produtos formados de magnésia-cromo. Este resultado mostra que o emprego de concretos refratários em fornos rotativos de redução de chumbo secundário é muito promissor. A análise dos produtos refratários após o ataque por escória estático e dinâmico mostrou que o FeO é o principal agente corrosivo da escória, devido a sua reação com os componentes do refratário e formação de compostos de baixo ponto de fusão.

EVALUATION OF CASTABLE REFRACTORIES BY SECONDARY LEAD SMELTING IN SHORT ROTARY FURNACE SLAG ATTACK

ABSTRACT

The recycled lead obtained mainly from the recovery of lead from lead-acid batteries is named secondary lead. The process of lead scrap smelting and reduction is carried out in short rotary furnaces and the standard refractory lining is the burned magnesia-chromite bricks. The employment of refractory castables is not found in the literature for this type of application. Therefore, this research provides an evaluation by slag attack of commercial castable refractories selected for short rotary furnace application of secondary lead smelting in confrontation with commercial burned magnesia-chromite bricks. After the scorification tests, statics and dynamics, the wear and slag penetration area in each sample was measured using the analysis image software "Image-Pro Plus 5.1". For the best performance products was realized the corrosion study by analysis of the refractory-slag interface by Scanning Electronic Microscopy (SEM), Energy Dispersive Scanning (EDS) and X-Ray Diffractometry. Sintered magnesia-chrome spinel bricks showed the best slag attack resistance and the evaluated castable refractories showed inferior performance than the standards refractory bricks. Nevertheless, a low cement alumina-chrome castable based on white fused alumina was similar to performance of the direct bonded magnesia-chromite bricks. This result shows that the employment of castable refractory in short rotary furnace of secondary lead smelting is very promising. The analysis of the refractory products after the static and dynamic slag attack showed that the FeO is the main corrosive agent of the slag, due to its reaction with components of refractory and formation of low melting compounds.

PUBLICAÇÕES

PRESTES, E., CHINELATTO, A.S.A., RESENDE, W.S., ***Avaliação do desempenho de concretos refratários ao ataque por escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo***. In: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007, Salvador.

PRESTES, E., CHINELATTO, A.S.A., RESENDE, W.S., ***Crucible corrosion test to evaluate the performance of Al_2O_3 - Cr_2O_3 castable refractory for use in short rotary furnace of lead recycling***. In: XXI Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2007, Búzios.

PRESTES, E., CHINELATTO, A.S.A., RESENDE, W.S., ***Post mortem analysis of magnesia-chromite refractory brick used in short rotary furnace of secondary lead smelting***. In: VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2007, Natal. (resumo aceito)

PRESTES, E.; CHINELATTO, A.S.A.; RESENDE, W.S., ***Slag attack resistance of castable refractories for the short rotary furnace of secondary lead smelting application***. Industrial Ceramics. (artigo aceito para publicação)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Considerações gerais	1
1.2	Objetivo.....	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Processo de Produção de Chumbo Secundário	3
2.1.1	“Short Rotary Furnace”	5
2.1.2	Formação de Escória no Processo de Redução de Chumbo Secundário	6
2.2	Corrosão de Refratários Devido ao Ataque por Escória de Redução de Chumbo Secundário em Forno Rotativo	7
2.2.1	Influência do Óxido de Ferro	8
2.2.2	Influência do Óxido de Chumbo	12
2.2.3	Influência do Carbonato de Sódio	13
2.2.3.1	Influência do Carbonato de Sódio na Viscosidade da Escória	14
2.2.4	Presença de SO_3	15
2.3	Outros Mecanismos de Desgaste de Refratários em Fornos Rotativos de Redução de Chumbo Secundário.....	15
2.4	Produtos Refratários Empregados em Fornos Rotativos de Redução de Chumbo Secundário.....	16
2.5	Seleção de Concretos Refratários para Emprego em Fornos Rotativos de Redução de Chumbo Secundário.....	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1	Materiais	21
3.1.1	Escória	21
3.1.2	Concretos Refratários	23
3.1.3	Refratários Formados de Magnésia-Cromo	25
3.1.4	Refratário Formado de Magnésia-Cromo para Análise Post Mortem	26
3.2	Métodos	26
3.2.1	Ataque por Escória pelo Método Estático	26
3.2.2	Ataque por Escória pelo Método Dinâmico	28
3.2.3	Determinação da Área de Desgaste e Infiltração dos corpos de prova após os testes de ataque por escória.....	31
3.2.4	Caracterização da corrosão pelo ataque por escória.....	33
3.2.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia	33
3.2.4.2	Difratometria de Raios X	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1	Avaliação dos Concretos Refratários ao Ataque por Escória pelo Método Estático	36

4.2	Avaliação dos Refratários Formados de Magnésia-Cromo ao Ataque por Escória pelo Método Estático.....	42
4.3	Comparação do Desempenho ao Ataque por Escória dos Concretos Refratários em Relação aos Produtos Formados de Magnésia-Cromo.....	45
4.4	Análise da Corrosão Devido ao Ataque por Escória.....	47
4.4.1	Análise da Corrosão dos Concretos Refratários a Base de Alumina-Cromo “LC A(W)-K” e “LC A(B)-K”	47
4.4.2	Análise da Corrosão do Concreto Refratário a Base de Mullita-Zircônia “NC AZS”	55
4.4.3	Análise da Corrosão do Refratário Formado de Magnésia-Cromo “M1”	63
4.5	Avaliação dos Concretos Refratários “LC A(W)-K”, “NC AZS” e do Refratário “M1” ao Ensaio Dinâmico de Ataque por Escória	66
5	CONCLUSÕES.....	71
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
	APÊNDICE A	76
	APÊNDICE B	81
	APÊNDICE C	87
	APÊNDICE D	97
	APÊNDICE E	100
	APÊNDICE F	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Forno rotativo do tipo “Short Rotary Furnace” [9].	5
Figura 2.2	Sistema Fe-S-O a 950°C [3].	7
Figura 2.3	Sistemas MgO-óxido de ferro [13].	8
Figura 2.4	Sistema MgO-FeO-SiO ₂ em atmosfera redutora [14].	9
Figura 2.5	Sistema MgO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ em atmosfera oxidante [14].	10
Figura 2.6	Projeções da superfície sólidos no sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -FeO [13].	11
Figura 2.7	Projeções da superfície sólidos no sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Fe ₂ O ₃ [13].	11
Figura 2.8	Sistemas PbO-óxidos refratários [11].	13
Figura 2.9	Diagrama composto (% peso), comparativo dos sistemas binários MgO-Sesquióxido R ₂ O ₃ (R = Fe, Al, Cr) [14].	16
Figura 2.10	Superfície líquidas nos sistemas MgO-FeO-Fe ₂ O ₃ (a) e MgO-FeO-Fe ₂ O ₃ -40%Cr ₂ O ₃ (b) [18].	17
Figura 3.1	Difratograma de raios X da amostra de escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo.	23
Figura 3.2	Corpo de prova para a realização do ensaio estático de ataque por escória (a). Perfil seccionado segundo o diâmetro do cadinho paralelamente a face lateral (b), mostrando as suas dimensões.	27
Figura 3.3	Ensaio estático de ataque por escória. Perfil seccionado do corpo de prova antes (a) e após (b) o ensaio.	28
Figura 3.4	Esquema do ensaio dinâmico de ataque por escória em forno rotativo [24].	29
Figura 3.5	Corpo de prova (a) e conjunto de corpos de prova (b) para o ensaio dinâmico de ataque por escória em forno rotativo [24].	29
Figura 3.6	Ensaio dinâmico de ataque por escória em forno rotativo. Perfil seccionado do corpo de prova após o ensaio mostrando as regiões de desgaste e infiltração por escória.	30
Figura 3.7	Forno rotativo utilizado no ensaio dinâmico de ataque por escória.	31
Figura 3.8	Sistema utilizado para a realização das fotos do perfil seccionado dos corpos de prova após os ensaios de ataque por escória.	31
Figura 3.9	Determinação da área de desgaste e infiltração pelo software de análise de imagem “Image-Pro Plus 5.1”.	32
Figura 3.10	Região de retirada de amostra para MEV/EDS dos corpos de prova de ensaio estático de ataque por escória.	34
Figura 4.1	Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário sem cimento a base de mulita-zircônia (grão eletrofundido) “NC AZS” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.	36
Figura 4.2	Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário de baixo teor de cimento a base de alumina-cromo (alumina	

	branca) “LC A(W)-K” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.....	37
Figura 4.3	Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário de baixo teor de cimento a base de alumina-cromo (alumina marrom e bauxito) “LC A(B)-K” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.....	37
Figura 4.4	Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário sem cimento a base de alumina-espinélio (matriz) “NC A-MA” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.....	38
Figura 4.5	Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário sem cimento a base de mulita eletrofundida “NC A ₃ S ₂ ” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.....	38
Figura 4.6	Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário de baixo teor de cimento a base de alumina-espinélio (agregado) “LC A-MA” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.....	39
Figura 4.7	Avaliação do desempenho dos concretos ao ataque por escória pela comparação dos resultados de profundidade e área de desgaste e infiltração.	40
Figura 4.8	Perfil seccionado do corpo de prova do refratário formado produzido a partir de espinélio de magnésia-cromo sinterizado “M1” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.....	42
Figura 4.9	Perfil seccionado do corpo de prova do refratário formado produzido a partir de espinélio de magnésia-cromo sinterizado “M2” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.....	43
Figura 4.10	Perfil seccionado do corpo de prova do refratário formado de magnésia-cromita “G1” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.....	43
Figura 4.11	Perfil seccionado do corpo de prova do refratário formado de magnésia-cromita “G2” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.....	44
Figura 4.12	Perfil seccionado do corpo de prova do refratário formado de magnésia-cromita “G3” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.....	44
Figura 4.13	Avaliação do desempenho dos refratários formados de magnésia-cromo ao ataque por escória pela comparação dos resultados de área de desgaste e infiltração.	45
Figura 4.14	Comparação dos resultados de área de desgaste e infiltração dos três concretos refratários de melhor desempenho ao ataque por escória em relação aos produtos formados de magnésia-cromo.....	46
Figura 4.15	Difratograma da interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(B)-K” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h.....	47

Figura 4.16 Difratoograma da interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(B)-K” após teste de ataque por escória a 1500°Cx5h.....	48
Figura 4.17 Difratoograma da interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(W)-K” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h.....	48
Figura 4.18 Difratoograma da interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(W)-K” após teste de ataque por escória a 1500°Cx5h.....	49
Figura 4.19 Imagens de MEV obtidas por elétrons retroespalhados da região de interface refratário-escória dos concretos refratários “LC A(W)-K” e “LC A(B)-K” para as temperaturas de teste de 1400°C e 1500°C.....	50
Figura 4.20 Mapeamento de raios X para os elementos Fe, S, Na, Al, Cr, Ca e Si da região de interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(B)-K” após o teste a 1500°Cx5h.	51
Figura 4.21 Mapeamento de raios X para os elementos Fe, S, Na, Al, Cr, Ca e Si da região de interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(W)-K” após o teste a 1500°Cx5h.....	51
Figura 4.22 Difratoograma de raios X da microestrutura inicial ao ataque por escória do concreto refratário “LC A(B)-K”.....	52
Figura 4.23 Difratoograma de raios X da microestrutura inicial ao ataque por escória do concreto refratário “LC A(W)-K”.....	53
Figura 4.24 Diagrama do sistema ternário Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ onde o ataque da α -Al ₂ O ₃ por Na ₂ O é representado para uma relação Na ₂ O/SiO ₂ igual a 1,27 [25].	54
Figura 4.25 Imagem de MEV obtida por elétrons retroespalhados da interface refratário-escória do concreto refratário “NC AZS” após o teste de corrosão a 1500°Cx5h (a). O detalhe da região de escória próxima a interface com o refratário (b) mostra a presença de partículas de ZrO ₂ desprendidas da microestrutura do refratário (Z) em meio a uma fase em forma de longas agulhas (F).	55
Figura 4.26 Difratoograma de raios X da região de escória próxima a interface com o refratário para o concreto “NC AZS” após o teste a 1500°Cx5h.....	56
Figura 4.27 Imagem de MEV obtida por elétrons retroespalhados de um grão de mulita-zircônia em uma região corroída da interface refratário-escória após o teste de corrosão a 1500°Cx5h.	56
Figura 4.28 Mapeamento de raios X para os elementos Al, Zr, Fe, Na e Si de um grão de mulita-zircônia em uma região corroída da interface refratário-escória após o teste de corrosão a 1500°Cx5h.....	57
Figura 4.29 Diagrama de fases para os sistemas FeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (a) e FeO-ZrO ₂ -SiO ₂ (b) [17,26].....	58
Figura 4.30 Difratoograma de raios X da microestrutura inicial ao teste de ataque por escória do concreto refratário “NC AZS”.	59

Figura 4.31 Difrátograma da interface refratário-escória do concreto refratário “NC AZS” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h.....	60
Figura 4.32 Difrátograma da interface refratário-escória do concreto refratário “NC AZS” após teste de ataque por escória a 1500°Cx5h.....	61
Figura 4.33 Diagrama do sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ onde o ataque da mulita por Na_2O é representado para uma relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ igual a 1,27 [25].	62
Figura 4.34 Difrátograma da interface refratário-escória do refratário formado “M1” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h.....	63
Figura 4.35 Difrátograma da interface refratário-escória do refratário formado “M1” após teste de ataque por escória a 1500°Cx5h.....	64
Figura 4.36 Imagens de MEV obtidas por elétrons retroespalhados da região de interface refratário-escória do refratário formado “M1” após o ataque por escória a 1400°Cx5h (a) e 1500°Cx5h (b).	65
Figura 4.37 Mapeamento de raios X para os elementos Fe, S, Na, Mg, Cr, Ca e Si da região de interface refratário-escória do produto formado “M1” após o teste de ataque por escória a 1400°Cx5h.....	65
Figura 4.38 Mapeamento de raios X para os elementos Fe, S, Na, Mg, Cr, Ca e Si da região de interface refratário-escória do produto formado “M1” após o teste de ataque por escória a 1500°Cx5h.....	66
Figura 4.39 Perfil seccionado do concreto refratário “LC A(W)-K” após o ensaio dinâmico de ataque por escória.....	67
Figura 4.40 Perfil seccionado do concreto refratário “NC AZS” após o ensaio dinâmico de ataque por escória.....	68
Figura 4.41 Perfil seccionado do refratário formado “M1” após o ensaio dinâmico de ataque por escória.	69
Figura 4.42 Resultados de área de desgaste e infiltração dos produtos avaliados no ensaio dinâmico de ataque por escória.....	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Características do forno “Short Rotary Furnace” [10].	5
Tabela 2.2 Composição típica de uma escória de produção de chumbo secundário [11].	6
Tabela 2.3 Compostos de baixo ponto de fusão (completa ou parcial) formados no sistema $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [12].	8
Tabela 2.4 Formação de eutéticos em sistemas contendo PbO .	12
Tabela 3.1 Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X da amostra de escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo fornecida pela empresa Tamarana Metais.	22
Tabela 3.2 Fases cristalinas da escória identificadas pela análise por difratometria de raios X.	22
Tabela 3.3 Principais características dos concretos refratários.	24
Tabela 3.4 Principais características dos refratários formados de magnésia-cromo.	26
Tabela 4.1 Resultados de profundidade e área de desgaste e infiltração dos corpos de prova dos concretos refratários após o ensaio estático de ataque por escória realizado a 1400°Cx5h .	39
Tabela 4.2 Resultados de profundidade e área de desgaste e infiltração dos corpos de prova dos concretos refratários após o ensaio estático de ataque por escória realizado a 1500°Cx5h .	40

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

$3C + 2PbSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow 2Pb + Na_2S_2O_3 + 4CO_2$	2.1.....	3
$5C + 2PbSO_4 + 2Na_2CO_3 \rightarrow 2Pb + 2Na_2S + 7CO_2$	2.2.....	4
$PbSO_4 + 2C \rightarrow PbS + 2CO_2$	2.3.....	4
$C + 2PbS + 2Na_2CO_3 \rightarrow 2Pb + 2Na_2S + 3CO_2$	2.4	4
$PbS + Fe \rightarrow Pb + FeS$	2.5	4
$PbO_2 + C \rightarrow Pb + CO_2$	2.6	4
$2PbO + C \rightarrow Pb + CO_2$	2.7.....	4
$Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$	2.8	4
$11Al_2O_3 + Na_2O(l) \rightarrow Na_2O.11Al_2O_3(s)$	2.9	14
$Na_2O.11Al_2O_3(s) + 66SiO_2 + 10Na_2O \rightarrow 11(Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2)(l)$	2.10	14
$Na_2O(l) + C \rightarrow Na_2(g) + CO(g)$	2.11.....	14
$SiC(s) + 3Na_2O(l) \rightarrow SiO_2(s) + CO + 3Na_2(g)$	2.12	14
$MgO + SO_3 \rightarrow MgSO_4$	2.13.....	15
$CaO + SO_3 \rightarrow CaSO_4$	2.14	15

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

O crescente interesse pelo uso de revestimento refratário monolítico, com conseqüente aumento na demanda de concretos refratários, está fundamentado na redução do tempo de parada de equipamentos e a facilidade e rapidez em reparos localizados, o que é possível devido aos diversos métodos de aplicação. Outro importante aspecto é a constante evolução tecnológica dos concretos refratários, proporcionando características de desempenho similares ou até mesmo superiores às dos produtos formados.

Devido a maior porcentagem do consumo de refratários, grande parte dos trabalhos estão voltados para a indústria siderúrgica e muito pouco tem sido direcionado para o segmento de não ferrosos. Nas aplicações de fusão e refino de chumbo, muito pouca literatura técnica existe sobre o desempenho e seleção de refratários. Particularmente nas indústrias que produzem chumbo secundário, obtido principalmente a partir da reciclagem de baterias automotivas, opera-se com pequenos fornos rotativos onde o uso de concretos refratários é praticamente inexistente. O revestimento refratário dos fornos rotativos de redução de chumbo secundário é geralmente composto por produtos formados a base de magnésia-cromo.

Como atualmente a produção de chumbo secundário responde pela produção nacional deste metal, verifica-se a importância da realização de estudos para aplicação de concretos refratários em fornos rotativos de redução de chumbo secundário, bem como o desenvolvimento de produtos alternativos que atendam às solicitações deste processo.

1.2 Objetivo

O presente estudo teve como objetivos:

- Avaliar o desempenho de concretos refratários comerciais para aplicação em fornos rotativos de redução de chumbo secundário, pela corrosão devido ao ataque por escória, e selecionar os produtos mais promissores;
- Comparar o desempenho de concretos refratários em relação aos refratários formados de magnésia-cromo normalmente empregados em fornos rotativos de redução de chumbo secundário.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

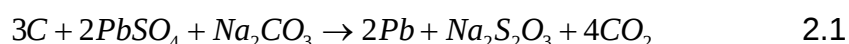
2.1 Processo de Produção de Chumbo Secundário

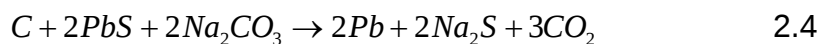
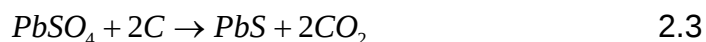
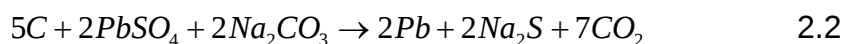
O chumbo secundário é obtido principalmente da reciclagem de baterias automotivas [1]. A bateria automotiva apresenta uma vida útil de 4 a 5 anos, o chumbo recuperável dependendo da qualidade do material recebido, chega a 95-97% [2].

Nas unidades de reciclagem, o ácido sulfúrico é coletado e completamente neutralizado, as baterias são trituradas e os principais constituintes separados. O polipropileno da caixa da bateria (5% do peso) é separado e valorizado na forma de material granulado e o chumbo que corresponde a 55% do peso da bateria é fundido, reduzido e refinado para ser usado na fabricação de novas baterias [1].

Existem diferentes processos para a redução dos compostos de chumbo, mas para produção em larga escala os processos pirometalúrgicos são os mais empregados [3]. O objetivo dos processos pirometalúrgicos, ou métodos de fusão-redução, é quimicamente reduzir todos os compostos para sua forma metálica, ou reduzida, por meio de aquecimento e adição de substâncias redutoras [4].

A sucata de chumbo é composta de chumbo metálico, óxidos e sulfato de chumbo e para que ocorra a redução da sucata a chumbo metálico, são adicionados carbono (devolatização do coque, carvão mineral ou vegetal) e ferro (sucatas de ferro fundido) como agentes redutores e carbonato de sódio (barrilha) como fluxo, sendo todos os componentes submetidos a altas temperaturas (acima de 1000°C) [3,5,6,7,8]. As equações 2.1 a 2.8 descrevem as reações de oxi-redução que ocorrem neste processo [5].





O carbono atua na redução do óxido de chumbo para chumbo metálico e na redução do sulfato de chumbo para sulfeto de chumbo. O carbonato de sódio reduz o sulfeto de chumbo para chumbo metálico e os outros produtos de reação variam de Na_2S a Na_2SO_4 , com diversos compostos intermediários, como o tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), também sendo encontrados. A ação do ferro é agir sinergicamente com o carbonato de sódio para reduzir o sulfeto de chumbo para chumbo metálico [5]. A diferença entre o ferro e o carbono como agentes redutores é que o ferro adicionado na carga continua presente até o final do processo, enquanto que a maior parte do carbono é consumido [3].

Os gases retirados do processo são compostos basicamente de dióxido de carbono e aproximadamente 5% de monóxido de carbono. Parte do sulfato da sucata de bateria é convertido a SO_2 e se incorpora aos gases de exaustão. Após o processo de redução é realizada uma operação de refino para produção de chumbo leve (chumbo de elevada pureza) ou chumbo pesado (na forma de ligas) [8].

2.1.1 “Short Rotary Furnace”

Para a operação de fusão e redução da sucata metálica de chumbo geralmente empregam-se pequenos fornos rotativos “Short Rotary Furnaces” pelo fato deste processar uma grande variedade de matérias-primas sem perda de produção ou eficiência, permitir que subprodutos e produtos intermediários dos processos de fusão e refino possam ser reprocessados e ter flexibilidade de produção de lotes com diferentes composições [9]. A figura 2.1 e a tabela 2.1 apresentam o esquema de um forno rotativo típico e as suas principais características, respectivamente.

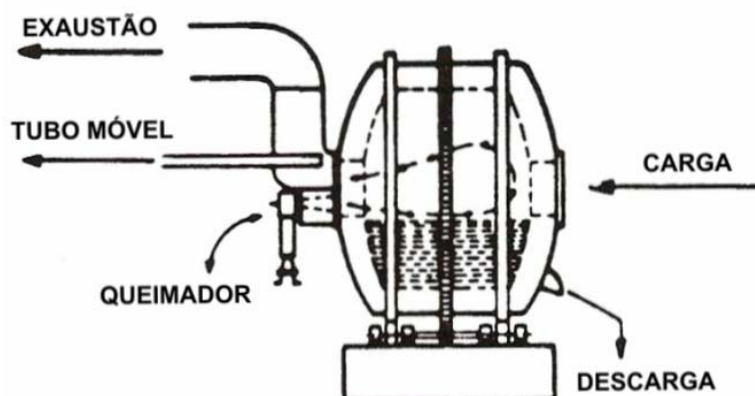


Figura 2.1 Forno rotativo do tipo “Short Rotary Furnace” [9].

Tabela 2.1 Características do forno “Short Rotary Furnace” [10].

Razão comprimento/diâmetro	Dimensões usuais (metros)	Processamento de sucatas de chumbo	
		Capacidade	Média (sem interrupção)
1,0 – 1,5	$\varnothing = 2 - 4$	7 a 20 ton (por fornada)	5.000 a 20.000 ton/ano
	$C = 2 - 5$		

Nota: $\varnothing$ = diâmetro, C = comprimento.

O forno rotativo curto é composto de um cilindro de aço, com seu contorno interno revestido por refratários, montado sobre rodas que através de um motor proporcionam o movimento de rotação. O aquecimento da carga é feito por gás ou óleo enriquecido com oxigênio injetado através de um queimador que se localiza na extremidade oposta a que se destina ao carregamento. Esta disposição do queimador permite a introdução de materiais dentro da câmara do forno mesmo após o início do processo. A alimentação do forno pode ser feita utilizando um alimentador retrátil e o processo de recuperação de chumbo ocorre por bateladas [8].

2.1.2 Formação de Escória no Processo de Redução de Chumbo Secundário

A produção de chumbo, a partir de fontes secundárias, conduz a formação de um tipo de escória que não apresenta elevado ponto de fusão, tornando possível operar o processo em temperaturas próximas a 1000°C e para alcançar as condições otimizadas no controle da escória, fluxos são adicionados. A tabela 2.2 apresenta uma composição típica de uma escória de produção de chumbo secundário, baseada no sistema FeO-Na₂O-SiO₂ [11].

Tabela 2.2 Composição típica de uma escória de produção de chumbo secundário [11].

Componente	FeO	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	PbO	As	SO ₃	ZnO
(%)	32	18	2,2	20	3,0	0,2	10	4,0

As fases formadas na escória são afetadas pela pressão parcial de oxigênio do forno rotativo. O sistema Fe-S-O a 950°C, mostrado na figura 2.2, apresenta a faixa de pressões de oxigênio onde o FeO e o FeS são estáveis. Nos fornos rotativos, o potencial de oxigênio é reduzido pelo aumento do conteúdo de carbono na carga [3].

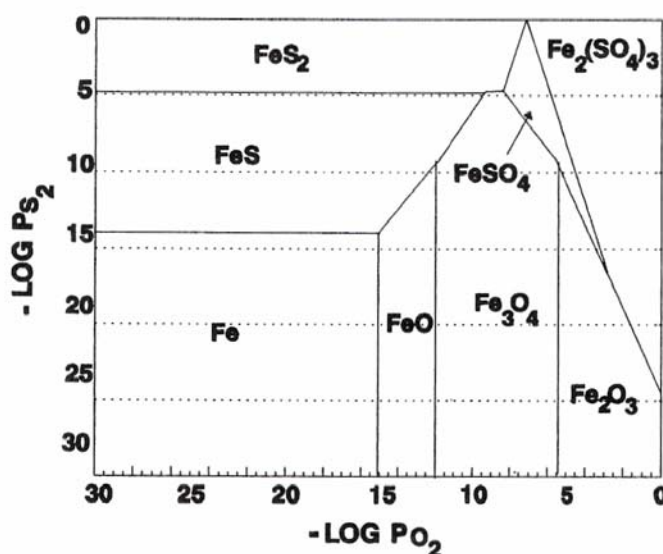


Figura 2.2 Sistema Fe-S-O a 950°C [3].

A escória baseada no sistema $\text{FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ apresenta problemas ambientais devido ao fato de ser higroscópica e conter considerável quantidade de constituintes solúveis em água, em particular metais pesados [6]. A atual solução é armazenar a escória em aterros industriais. No entanto para cada tonelada de chumbo produzido, são gerados de 150 a 300Kg de escória. Na tentativa de encontrar alternativas, tem-se realizado estudos visando tornar a escória menos perigosa ou até inerte, como pela utilização de uma escória baseada no sistema CaO-FeO-SiO_2 , onde uma composição contendo em torno de 10% de CaO permite que pontos de fusão de 1100°C e 1200°C sejam alcançados devido a formação de Olivina: $2(\text{Fe,Ca})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ [6,8].

2.2 Corrosão de Refratários Devido ao Ataque por Escória de Redução de Chumbo Secundário em Forno Rotativo

A corrosão devido ao ataque por escória é o principal mecanismo de desgaste dos refratários aplicados em fornos da indústria de chumbo [11]. Por isso esta seção apresenta a influência dos principais componentes da escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo na corrosão de refratários.

2.2.1 Influência do Óxido de Ferro

A influência do óxido de ferro na corrosão de materiais refratários deve-se a formação de compostos de baixo ponto de fusão. A tabela 2.3 apresenta alguns produtos de reação do sistema FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂.

Tabela 2.3 Compostos de baixo ponto de fusão (completa ou parcial) formados no sistema FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ [12].

Minerais	Temperatura de fusão
2FeO.SiO ₂ (Faialita)	1205°C
2FeO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂ (Ferro cordierita)	1210°C
FeO.MgO.SiO ₂ (Ferro monticelita)	1230°C

Os diagramas binários do MgO com os óxidos de ferro (figura 2.3) evidenciam a boa resistência da fase periclásio a ação solvente do óxido de ferro.

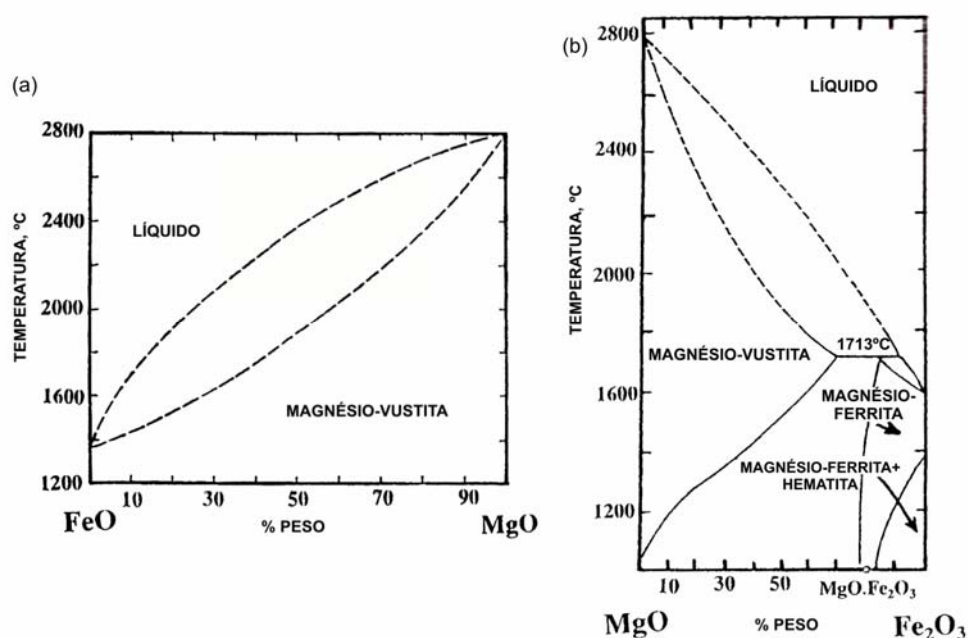


Figura 2.3 Sistemas MgO-óxido de ferro [13].

As temperaturas líquidas e sólidas nestes sistemas aumentam rapidamente quando o teor de MgO aumenta. No sistema MgO-Fe₂O₃ e a 1713°C, o MgO pode conter até ~68% de Fe₂O₃ antes da formação de uma fase líquida. Misturas com 50% em peso de óxido de ferro, quer em ar (figura 2.3b), quer em atmosfera redutora (figura 2.3a), apresentam temperaturas de fusão completa muito superiores a 2000°C. A forsterita é a segunda fase preferida nos refratários onde o periclásio é o constituinte principal. O estudo da corrosão da forsterita por óxido de ferro pode ser realizado pela análise do sistema MgO-óxido de ferro-SiO₂ (figuras 2.4 e 2.5). Em condições redutoras (figura 2.4) ou em ar (figura 2.5) uma mistura com 50% de forsterita e 50% de óxido de ferro (R) só funde completamente, a ~1700°C [14].

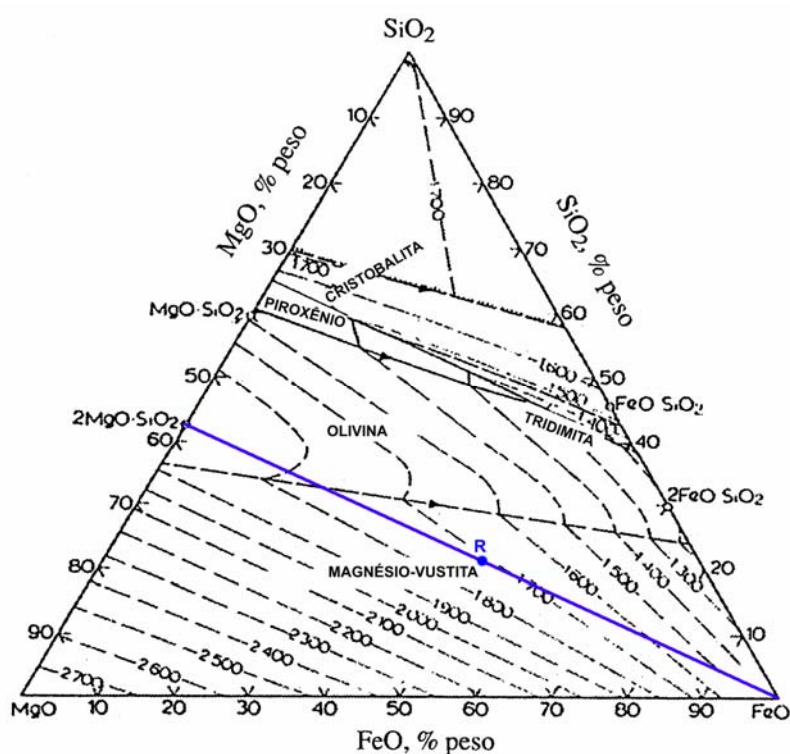


Figura 2.4 Sistema MgO-FeO-SiO₂ em atmosfera redutora [14].

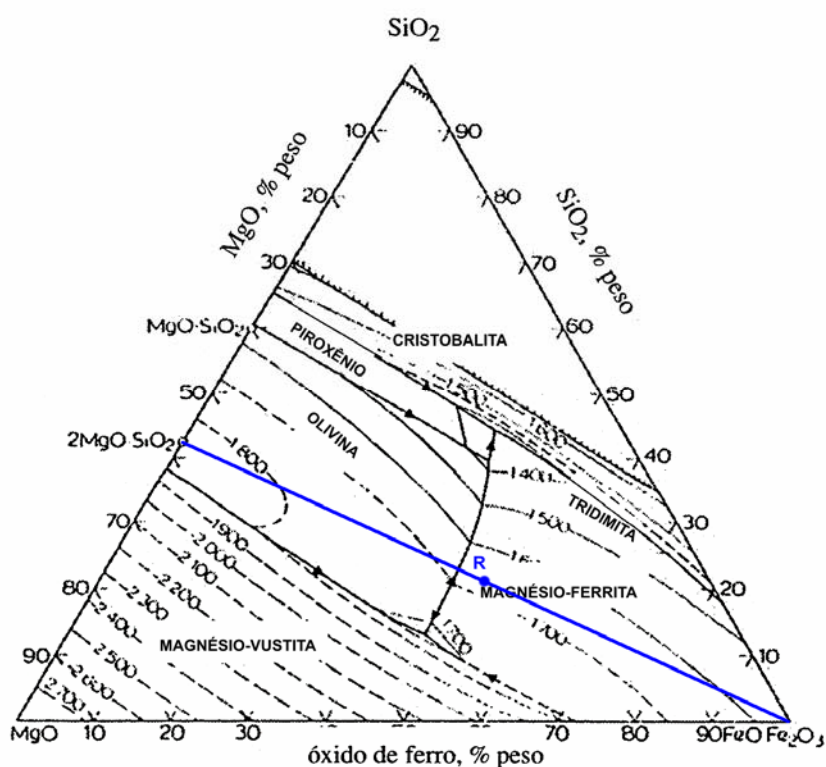


Figura 2.5 Sistema $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ em atmosfera oxidante [14].

As figuras 2.6 e 2.7 mostram as superfícies sólidas nos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente. O ataque por óxido de ferro pode ser traduzido por uma linha unindo o ponto que representa a composição do refratário ao vértice do óxido de ferro. A reação prossegue no sentido de teores crescentes de óxido de ferro atravessando sucessivos triângulos de compatibilidade. Para um refratário consistindo inicialmente de mulita e tridimita (ou cristobalita) e sob fortes condições redutoras, uma fase líquida irá desenvolver-se em temperaturas inferiores a 1210°C (L1, figura 2.6). Se, contudo, apresentar como componentes mulita e coríndon (maior porcentagem de Al_2O_3), uma fase líquida não será formada até que uma temperatura de 1380°C seja alcançada (L2, figura 2.6).

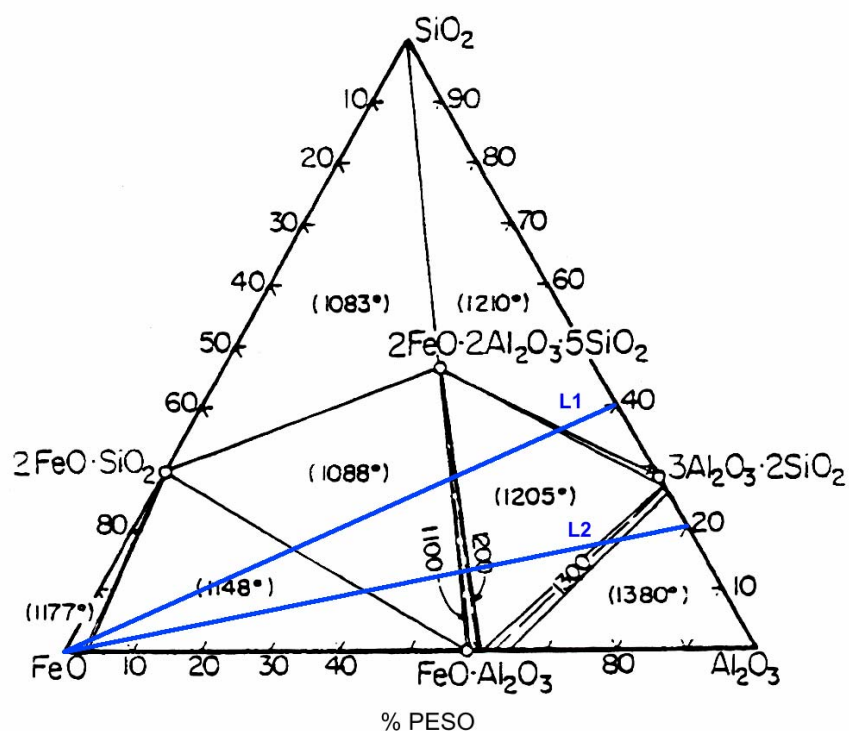


Figura 2.6 Projeções da superfície sólidos no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO}$ [13].

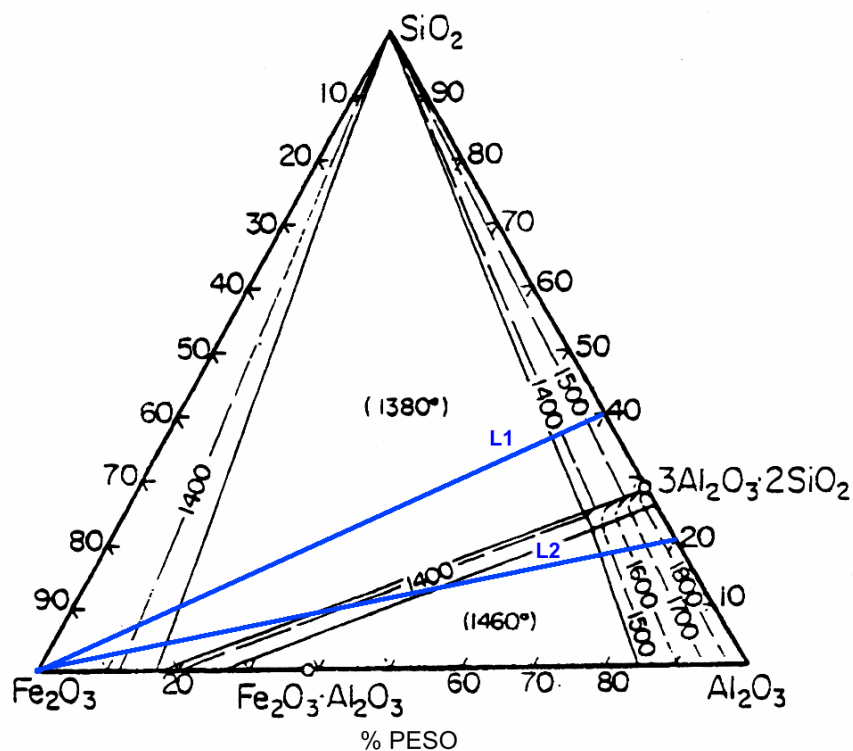


Figura 2.7 Projeções da superfície sólidos no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [13].

No ar, as temperaturas de formação de líquido para os refratários de mesma composição são consideravelmente maiores. Um refratário aluminoso com 60% de Al_2O_3 irá desenvolver uma fase líquida somente após uma temperatura superior a 1380°C ser alcançada (L1, figura 2.7), enquanto que um refratário de alta alumina com 80% de Al_2O_3 resiste até 1460°C antes do início da formação de líquido (L2, figura 2.7). A diferença entre os dois diagramas está relacionada à maneira como o ferro pode ser acomodado na estrutura cristalina das fases presentes. Duas das fases cristalinas presentes em refratários aluminosos, mulita e coríndon, podem acomodar íons de ferro em suas estruturas, mas somente no estado (Fe^{3+}). Sob condições redutoras, o ferro nas fases oxidadas está presente quase que exclusivamente como (Fe^{2+}) consequentemente, uma pequena quantidade de óxido de ferro absorvida causa o desenvolvimento de uma fase líquida a temperaturas superiores a 1210°C e 1380°C , dependendo da relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ do refratário. No ar, uma substancial proporção de ferro está presente como Fe^{3+} e deste modo, moderadas quantidades de óxidos de ferro podem ser absorvidas por refratários sílico-aluminosos em ar sem a formação de uma fase líquida [13].

2.2.2 Influência do Óxido de Chumbo

Os sistemas apresentados na figura 2.8 mostram que o óxido de chumbo é muito corrosivo, devido à formação de eutéticos de baixo ponto de fusão (tabela 2.4).

Tabela 2.4 Formação de eutéticos em sistemas contendo PbO .

Sistemas	Eutéticos
$\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$	858°C
$2\text{PbO.MgO.2SiO}_2\text{-2MgO.SiO}_2$	$\sim 800^\circ\text{C}$
$\text{PbO-Cr}_2\text{O}_3$	$787\text{-}908^\circ\text{C}$
PbO-SiO_2	$700\text{-}730^\circ\text{C}$

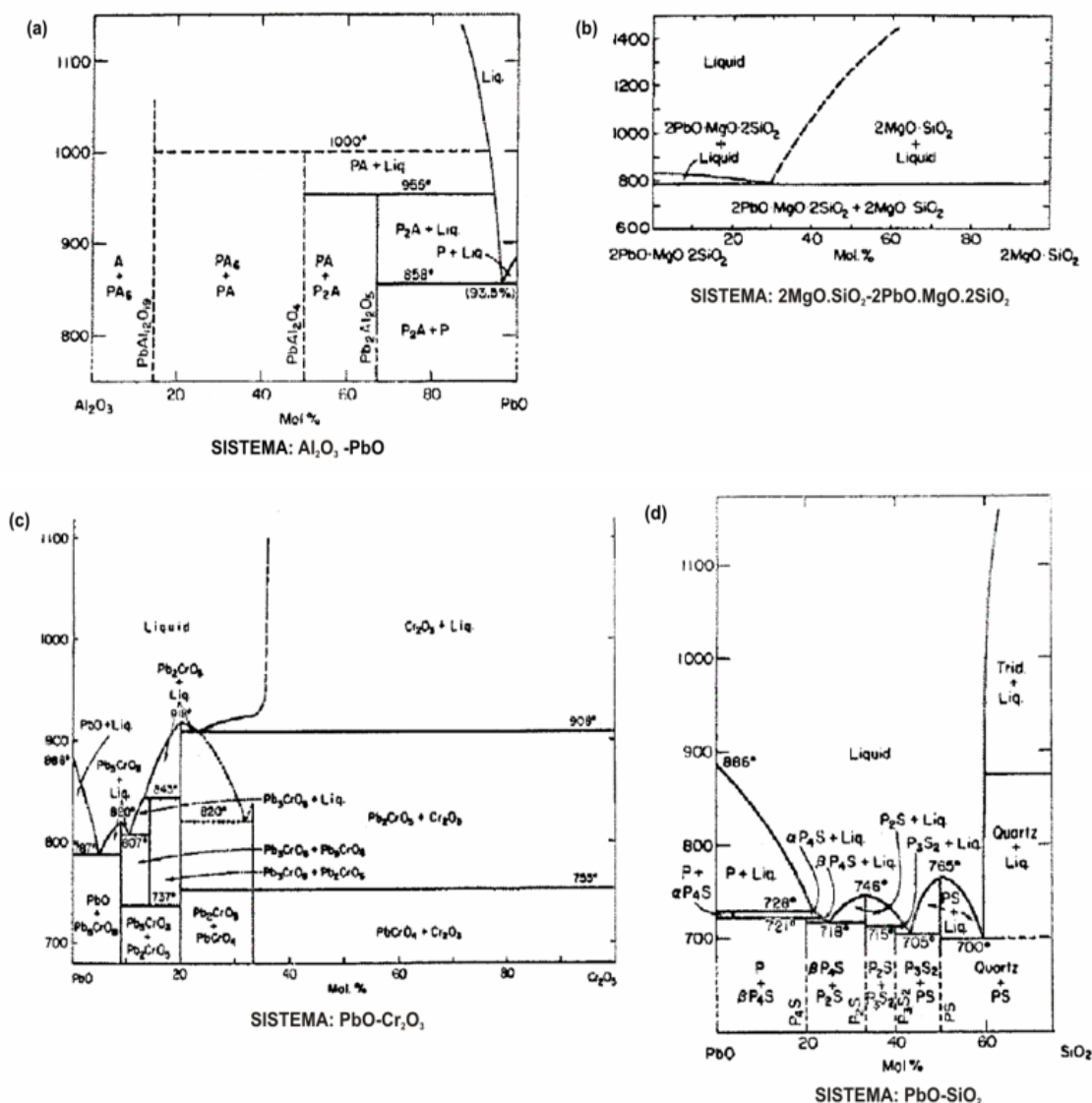
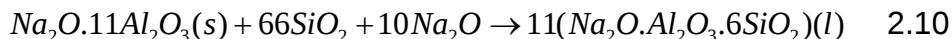
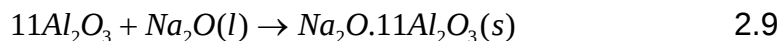


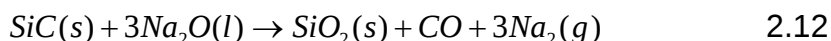
Figura 2.8 Sistemas PbO-óxidos refratários [11].

2.2.3 Influência do Carbonato de Sódio

O óxido formado pela decomposição do carbonato de sódio quando em contato com o metal líquido (equação 2.8), transforma a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (equação 2.9), causando expansão de volume e consumindo-a na presença de SiO_2 pela formação de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (albita), que forma fase líquida a partir de (1100°C), de acordo com a (equação 2.10) [15,16].



Produtos contendo grafite e/ou carbeto de silício são corroídos pelo carbonato de sódio. O grafite é degradado de acordo com a equação 2.11 e o carbeto de silício é oxidado formando SiO_2 e CO, conforme reação da equação 2.12 [16].



O carbonato de sódio também age sobre a cromita convertendo-a em cromato de sódio de baixo ponto de fusão [11]. No sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ a menor temperatura eutética presente é de apenas 732°C , isto mostra a influência corrosiva do Na_2O em refratários sílico-aluminosos [15].

2.2.3.1 Influência do Carbonato de Sódio na Viscosidade da Escória

A viscosidade da escória tem importante influência na corrosão do refratário. Uma escória mais fluida apresenta maior poder de penetração e maior possibilidade de dissolver o refratário [17]. Como ela também é responsável pela velocidade de transferência de massa entre o banho metálico e o revestimento refratário, é necessário que a sua viscosidade seja estabilizada de uma forma adequada para otimizar o processo metalúrgico e reduzir a corrosão do material refratário. A viscosidade da escória depende da sua composição e da temperatura; CaO , MgO , FeO e Fe_2O_3 diminuem e SiO_2 e Al_2O_3 aumentam a sua viscosidade. O tetraedro de SiO_2 apresenta uma estrutura muito estável em elevadas temperaturas, tendo maior influência na viscosidade da escória. Para a redução da viscosidade é necessário a quebra das suas fortes ligações, o que ocorre pela utilização de carbonato de sódio

como fluxo. A forte influência do carbonato na redução da viscosidade de escórias contendo SiO_2 contribui fortemente para o ataque por escória, pequenas adições de Na_2O podem reduzir a viscosidade da escória em mais de 50% [11].

2.2.4 Presença de SO_3

As reações 2.13 e 2.14 mostram a influência da presença de SO_3 na escória com relação à corrosão de materiais refratários.



A formação de MgSO_4 resulta em um aumento de volume e o resultado é a formação de trincas que tornam a microestrutura do refratário mais sensível à infiltração por escória [11].

2.3 Outros Mecanismos de Desgaste de Refratários em Fornos Rotativos de Redução de Chumbo Secundário

Além da corrosão devido ao ataque por escória os produtos refratários em fornos rotativos de redução de chumbo secundário ainda podem sofrer outros mecanismos de desgaste como erosão e termoclase estrutural. A erosão pode ocorrer devido ao movimento de rotação que faz com que a carga presente no interior do forno rotativo promova o desgaste do revestimento. Já a termoclase estrutural ocorre devido a infiltração do refratário por uma fase líquida de baixa viscosidade ou até mesmo por chumbo. Isto aliado a ciclos de resfriamento e aquecimento, devido às operações de carregamento do forno e/ou paradas do equipamento, pode ocasionar o destacamento do revestimento refratário, caracterizando desta forma, a termoclase estrutural ou “densification spalling”. Este tipo de termoclase ocorre por causa do coeficiente

de expansão térmica na zona penetrada por escória ser diferente do coeficiente da região de face fria não penetrada. Durante os ciclos de resfriamento e aquecimento o “lascamento” ocorre na região entre as áreas penetrada e não penetrada [11,15].

2.4 Produtos Refratários Empregados em Fornos Rotativos de Redução de Chumbo Secundário

Os tijolos refratários queimados de magnésia-cromo são os produtos padrões para emprego no revestimento de fornos na indústria de chumbo, pelo fato do MgO apresentar excelente resistência a ação solvente dos óxidos de ferro (ver sistemas MgO-óxido de ferro, figura 2.3) e a presença de Cr_2O_3 , que em refratários com magnésia e sesquióxidos de alumínio e/ou ferro eleva a temperatura inicial de fusão e diminui a quantidade de líquido formada, melhorando a resistência mecânica a quente [11,14]. Como é mostrado no diagrama MgO-Sesquióxido da figura 2.9.

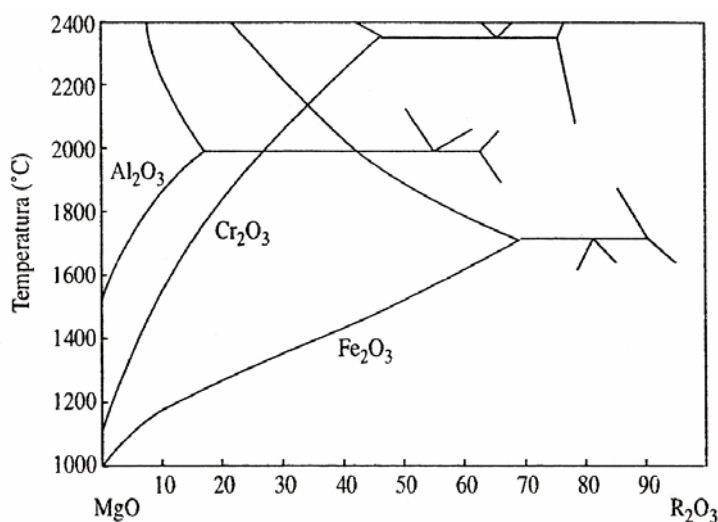


Figura 2.9 Diagrama composto (% peso), comparativo dos sistemas binários MgO-Sesquióxido R_2O_3 ($\text{R} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}$) [14].

Os diagramas MgO-FeO- Fe_2O_3 (figura 2.10a) e MgO-FeO- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 (figura 2.10b) mostram a influência da adição de Cr_2O_3 em refratários de

magnésia-cromo com relação ao ataque por óxido de ferro.

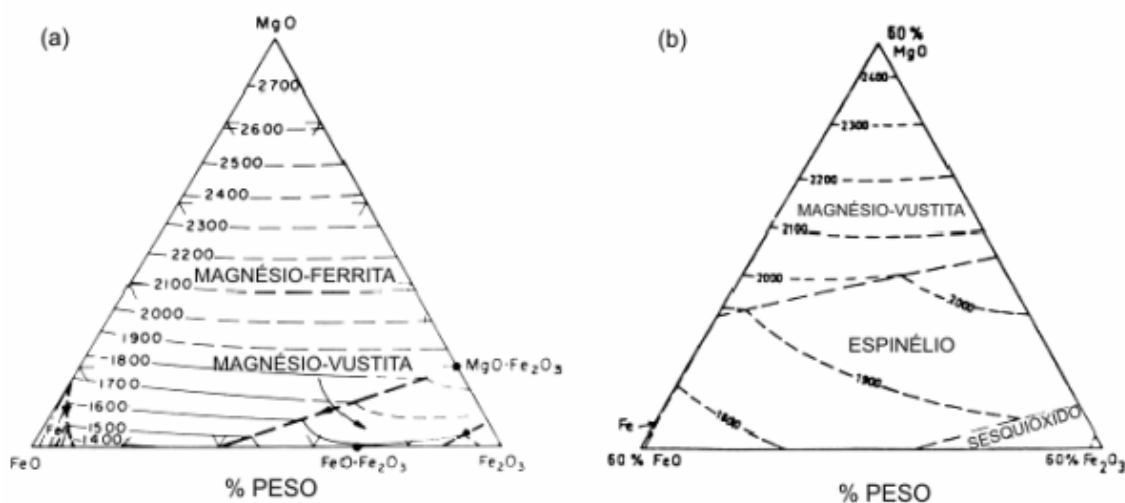


Figura 2.10 Superfície líquidus nos sistemas $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ (a) e $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-40\%Cr}_2\text{O}_3$ (b) [18].

Com o aumento da porcentagem de Cr_2O_3 ocorre redução da corrosão devido a ampliação da região do espinélio $\text{Mg}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ e redução da área de solução sólida MgO-FeO [18]. Os refratários de magnésia-cromo podem ser de ligação direta ou de silicato. Os produtos de liga de silicato são definidos como aqueles em que normalmente um filme de silicato envolve as partículas de cromita e grãos de periclásio, no refratário de magnésia-cromo de liga direta este filme é substituído, em maior ou menor extensão, por ligações diretas de periclásio-espinélio e periclásio-periclásio. Segundo Taschler e Köffel [11], os tijolos refratários de magnésia-cromo queimados de ligação de silicato não são adequados para aplicação em fornos de chumbo devido as suas baixas propriedades a quente e maior susceptibilidade ao ataque químico de óxidos metálicos, já os tijolos queimados de ligação direta apresentam boa resistência ao choque térmico e devido à formação de espinélios de cromo primários e secundários na superfície do cristal de periclásio, apresentam superior resistência ao ataque por escória.

Os refratários contendo cromo apresentam o inconveniente da possibilidade de formação de Cr^{6+} em serviço [17]. A formação de Cr^{6+} requer

18 PHILLIPS; MUAN, 1962 apud POIRIER; BOUCHETOU, 2006, p. 3.

temperaturas próximas a 1100°C e presença de álcalis [19]. Os compostos contendo cromo hexavalente são considerados tóxicos devido ao seu forte poder oxidante e fácil penetração nos tecidos humanos, afetando principalmente a pele, mucosa nasal e pulmões [20].

2.5 Seleção de Concretos Refratários para Emprego em Fornos Rotativos de Redução de Chumbo Secundário

Pela análise dos componentes presentes na escória e sua influência na corrosão de refratários, pode-se descrever alguns fatores importantes para a seleção de concretos refratários para emprego em fornos rotativos de redução de chumbo secundário, tendo em conta os aspectos de corrosão:

- A presença dos componentes FeO, PbO e Na₂O requer a seleção de produtos com a menor porcentagem possível de SiO₂, para evitar a formação de eutéticos de baixo ponto de fusão;
- Os componentes FeO, PbO e Na₂O favorecem à redução da viscosidade da escória aumentando assim o seu potencial de penetração, deste modo a baixa porosidade do refratário é muito desejada;
- A presença de Na₂O limita o emprego de produtos contendo grafite e/ou carbetos de silício;
- A presença de SO₃ na escória faz com que somente concretos de ultra-baixo e zero teor de cimento sejam selecionados, devido ao teor de CaO;
- A utilização de concretos refratários cuja matriz contenha espinélios ricos em alumina é bastante interessante, pois estes espinélios contêm um excesso de carga compensando vacâncias de cátions em sítios octaédricos e fazem com que seja fácil para cátions na escória acomodarem-se nestas vacâncias formando espinélios complexos (Mg,Mn,Fe)O.(Fe,Al)₂O₃. Isto leva a um aumento do conteúdo de sílica na escória adjacente ao espinélio, aumentando a viscosidade e limitando a penetração por escória e a corrosão [17,21];
- Concretos de alta alumina contendo Cr₂O₃ também são interessantes, pois quando este último é dissolvido em escórias que contém FeO, somente uma

21 DUPREE; LEWIS; SMITH, 1986 apud KORGUL; WILSON; LEE, 1997, p. 83.

pequena quantidade é necessária até que a escória se torne saturada e ocorra a precipitação de espinélio de cromo que forma uma linha densa na interface refratário-escória e reduz a corrosão devido a dissolução indireta do Cr_2O_3 [22];

- Alta resistência à abrasão devido ao movimento relativo entre a carga e o revestimento refratário, o que é proporcionado pela rotação do forno.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Concretos refratários selecionados com base na análise química da escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo e nos fatores descritos no item 2.5 foram submetidos ao ensaio estático de ataque por escória juntamente com os refratários formados de magnésia-cromo normalmente empregados em fornos rotativos de redução de chumbo secundário. Todos os produtos testados foram fornecidos por fabricantes brasileiros de produtos refratários.

O ataque por escória pelo método estático foi realizado para uma avaliação dos concretos refratários quanto ao potencial de reação e de penetração entre a escória e o refratário e comparação com o desempenho dos refratários formados de magnésia-cromo.

Para uma melhor simulação das condições do ataque por escória em forno rotativo, os concretos refratários mais promissores e o refratário formado de melhor desempenho, selecionados com base nos resultados do ensaio estático, foram submetidos ao ataque por escória pelo método dinâmico.

A análise da corrosão dos produtos refratários de melhor desempenho foi realizada pela utilização das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e difratometria de raios X.

Também foi realizada uma análise post mortem de um refratário formado de magnésia-cromo empregado em forno rotativo de redução de chumbo secundário, possibilitando desta forma a identificação de outros mecanismos de desgaste, além do ataque por escória.

Esta seção do trabalho apresenta uma descrição detalhada dos materiais utilizados na realização do trabalho (escória, concretos refratários e refratários formados de magnésia-cromo), a metodologia dos ensaios de escorificação e as técnicas de caracterização utilizadas.

3.1 Materiais

3.1.1 Escória

Para a realização dos ensaios de ataque por escória estático e dinâmico foi utilizada uma escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo “Short Rotary Furnace” proveniente somente do processamento de sucatas de baterias automotivas. A amostra de escória foi fornecida pela empresa Tamarana Metais Ltda, que também permitiu a realização de visitas à sua planta, proporcionando desta forma uma melhor visualização do processo de redução de chumbo secundário em forno rotativo e verificação da real situação do revestimento refratário empregado (produtos empregados e vida útil do revestimento). O apêndice A apresenta as principais características de processo e de manutenção refratária observados para o caso específico da empresa Tamarana Metais.

A amostra de escória, inicialmente na forma de torrões, sofreu cominuição através dos processos de britagem em britador de mandíbulas Renard e moagem em moinho de disco de ferro Renard. Estes equipamentos utilizados foram gentilmente disponibilizados pela Mineropar – Minerais do Paraná.

Após a moagem obteve-se aproximadamente 50kg de escória com granulometria inferior a 500 μ m (passante na malha 32, série tyler) [23]. Uma amostra retirada por quarteamento manual foi peneirada em malha 325 da série tyler e secada em estufa à temperatura de 110°C por 24 horas. Desta amostra retiraram-se as quantidades necessárias para a realização de análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X e verificação das fases cristalinas presentes por difratometria de raios X.

A análise química semiquantitativa da escória foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e a tabela 3.1 apresenta os resultados desta análise. Para fins de rastreabilidade os resultados apresentados na tabela 3.1 são referentes ao certificado de ensaio 659/06.

Tabela 3.1 Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X da amostra de escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo fornecida pela empresa Tamarana Metais.

Componente	Fe_2O_3	SO_3	Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	CaO	PbO	Outros
(%)	51,9	15,9	13,2	10,4	2,09	1,96	1,56	2,99

A análise por difratometria de raios X foi efetuada pelo método do pó, mediante o emprego do difratômetro de raios X, marca Shimadzu, modelo XRD 6000. A identificação das fases foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data (2000). Os resultados obtidos estão listados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Fases cristalinas da escória identificadas pela análise por difratometria de raios X.

ICDD	Composto/Mineral	Fórmula química	Obs
74-1884	Wuestita	$Fe_{0,9712}O$	-
75-2165	Troilita	FeS	-
10-0033	Silicato de sódio e alumínio	$Na_6Al_4Si_4O_{17}$	-
36-0398	Magnesioferrita	$MgFe_2^{+3}O_4$	-
35-0755	Gehlenita	$Ca_2Al_2SiO_7$	pp
86-1844	Sodalita	$Na_8(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	pp
23-0649	Cloreto de sódio e alumínio	$NaAlCl_4$	pp

Nota: pp= possível presença

O difratograma obtido, onde são assinaladas as fases identificadas, é apresentado na figura 3.2.

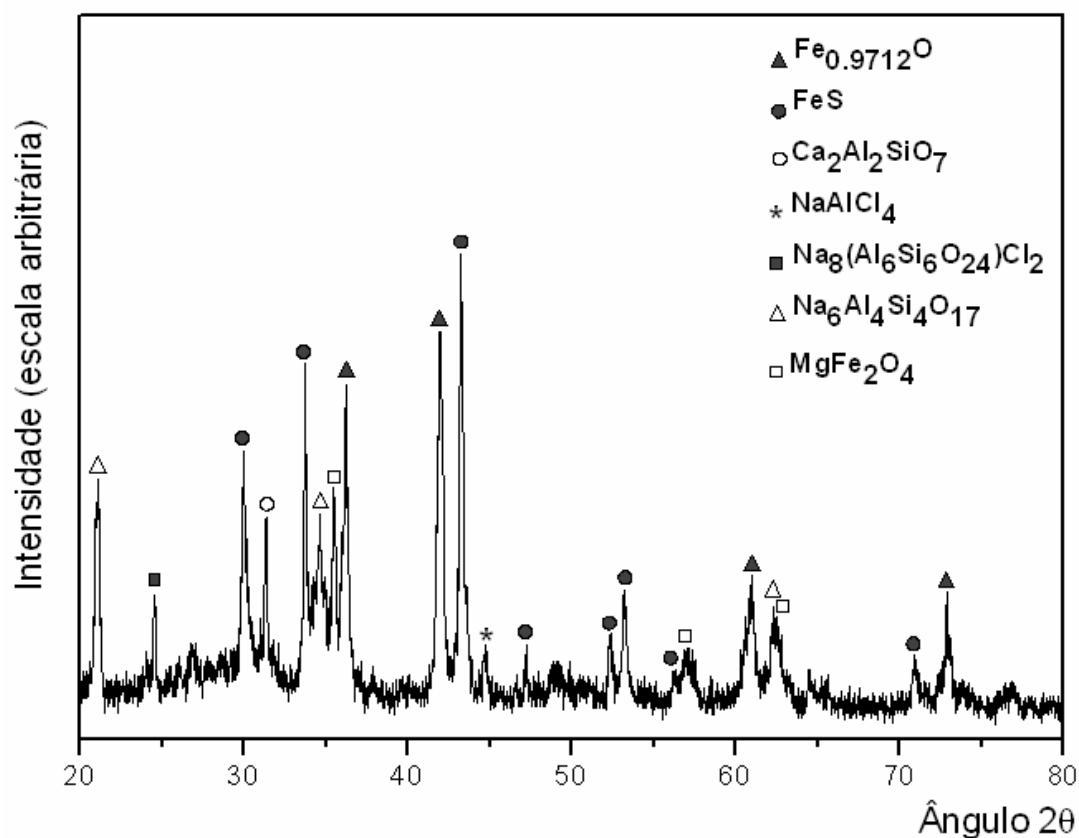


Figura 3.1 Difratoograma de raios X da amostra de escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo.

3.1.2 Concretos Refratários

Foram selecionados seis concretos refratários comerciais, fornecidos pela Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários – IBAR, para avaliação ao ataque por escória, sendo três de baixo teor de cimento a base de alumina-cromo (alumina branca), alumina-cromo (alumina marrom e bauxito) e alumina-espinélio (agregado alumina e espinélio de aluminato de magnésio) e outros três concretos sem cimento a base de mulita-zircônia (grão eletrofundido), mulita eletrofundida e alumina-espinélio (contendo espinélio de aluminato de magnésio na matriz). A tabela 3.3 apresenta a composição química e as principais propriedades dos concretos refratários.

Tabela 3.3 Principais características dos concretos refratários.

Concretos refratários de baixo teor de cimento		Alumina (branca)-cromo	Alumina (marrom)-cromo	Alumina-espinélio (agregado)
Denominação		LC A(W)-K	LC A(B)-K	LC A-MA
Temperatura máxima de uso - °C		1700	1650	1800
Densidade aparente – g/cm ³	110°Cx24h	2,95	2,65	3,00
	1000°Cx5h	2,95*	2,65	3,03
Resistência à compressão – MPa	110°Cx24h	39,2	65,0	35,0
	1000°Cx5h	49,0*	60,0	98,0
Composição química – % massa	MgO	-	-	5,8
	Al ₂ O ₃	92,0	81,0	91,0
	SiO ₂	3,5	12,0	0,2
	ZrO ₂	-	-	-
	Cr ₂ O ₃	3,0	3,5	-
	CaO	2,0	1,0	2,4
	Fe ₂ O ₃	0,3	1,0	0,1
Água para mistura - % massa		6,5	4,2	5,8
Porosidade aparente - %		14,0	11,6	17,6

* (815°Cx5h)

(continua)

Tabela 3.3 Principais características dos concretos refratários.

Concretos refratários sem cimento		Mulita eletrofundida	Mulita-zircônia	Alumina-espinélio (matriz)
Denominação		NC A ₃ S ₂	NC AZS	NC A-MA
Temperatura máxima de uso - °C		1600	1700	1800
Densidade aparente – g/cm ³	110°Cx24h	2,70	3,28	2,89
	1000°Cx5h	2,55	3,28	2,93
Resistência à compressão – MPa	110°Cx24h	5,0	60,0	9,93
	1000°Cx5h	40,0	120,0	32,2
Composição química – % massa	MgO	-	-	12,6
	Al ₂ O ₃	63,0	36,0	86,9
	SiO ₂	28,0	25,0	0,1
	ZrO ₂	8,0	38,0	-
	Cr ₂ O ₃	-	-	-
	CaO	-	-	0,3
	Fe ₂ O ₃	0,1	0,4	0,1
Água para mistura - % massa		5,5	4,5**	4,5
Porosidade aparente - %		13,4	12,5	15,4

** Sílica coloidal

(conclusão)

Os concretos refratários foram confeccionados no Laboratório de Pesquisas da IBAR seguindo os critérios, como porcentagem de água e tempo de mistura, definidos pela folha de dados técnicos de cada produto.

O procedimento de mistura foi realizado em um misturador planetário e a moldagem dos corpos de prova para a realização dos testes de ataque por escória foi realizada por vibração do concreto em formas metálicas utilizando-se de uma mesa vibratória. A cura dos corpos de prova após a moldagem seguiu-se por 24 horas em ambiente de laboratório com temperatura na faixa de 24 a 27°C e umidade relativa superior a 60%, a secagem foi realizada em estufa à temperatura de 110°C por 24 horas e em seguida os corpos de prova foram queimados a 1000°C por 5 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

3.1.3 Refratários Formados de Magnésia-Cromo

Os refratários formados de magnésia-cromo normalmente empregados em fornos rotativos de redução de chumbo secundário, utilizados neste trabalho para avaliação ao ataque por escória, foram especificados pelos fabricantes Magnesita e Togni, com base na análise química da escória apresentada na tabela 3.1 e em informações sobre o processo verificado na Empresa Tamarana Metais, conforme é mostrado no apêndice A. Foram selecionados dois diferentes tipos de refratários formados de magnésia-cromo: produtos queimados produzidos a partir de espinélio de magnésia-cromo sinterizado e produtos queimados de magnésia-cromita de liga direta.

A tabela 3.4 apresenta a composição química e as principais propriedades da ficha de dados técnicos de cada produto.

Tabela 3.4 Principais características dos refratários formados de magnésia-cromo.

Refratários formados de magnésia-cromo		Espinélio de magnésia-cromo sinterizado		Magnésia-cromita de liga direta		
Denominação		M1	M2	G1	G2	G3
Densidade aparente – g/cm ³		3,15	3,05	3,20-3,32	3,08-3,20	2,99-3,23
Resistência à compressão – MPa		75,0	80,0	55,0-95,0	25,0-75,0	30,0-110,0
Composição química – % massa	MgO	63,0	61,5	63,0-68,0	62,5-66,5	61,0-67,0
	Cr ₂ O ₃	19,7	19,0	máx. 15,0	14,5-18,5	14,5-18,5
	Fe ₂ O ₃	9,4	12,0	máx. 8,0	-	máx. 9,5
	Al ₂ O ₃	5,9	-	máx. 9,0	-	6,0-9,0
	SiO ₂	1,5	1,0	máx. 1,3	-	máx. 2,0
	CaO	-	-	-	-	máx. 0,65
Porosidade aparente – %		14,5	17,0	11,0-15,0	13,5-17,5	13,0-20,0

Os produtos formados foram fornecidos no formato adequado para a realização dos ensaios de ataque por escória.

3.1.4 Refratário Formado de Magnésia-Cromo para Análise Post Mortem

O apêndice B apresenta a análise post mortem de um tijolo refratário de magnésia-cromo do tipo “M2”, do revestimento refratário de um forno rotativo da Empresa Tamarana Metais, que apresentou uma vida útil de 22 dias.

3.2 Métodos

3.2.1 Ataque por Escória pelo Método Estático

O ataque por escória pelo método estático (NBR 9641) [23] ou “Teste do Cadinho” é um método para comparação de vários materiais refratários

quanto a sua resistência ao ataque pelo mesmo tipo de escória, à mesma temperatura, nas mesmas condições de ensaio, refletindo a reação isotérmica e o potencial de penetração entre a escória e o refratário¹⁵. Este método é bastante popular devido a sua simplicidade e ao fato de que várias amostras podem ser testadas em pouco tempo.

Para a realização do ensaio um corpo de prova contendo um furo central “cadinho” é preenchido com escória e exposto a temperatura desejada, para promover a interação refratário-escória. O esquema da figura 3.2 apresenta o corpo de prova para a realização do ensaio estático de ataque por escória e suas respectivas dimensões.

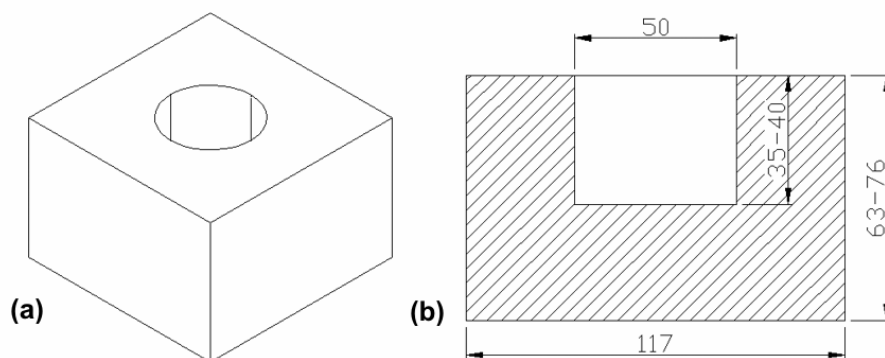


Figura 3.2 Corpo de prova para a realização do ensaio estático de ataque por escória (a). Perfil seccionado segundo o diâmetro do cadinho paralelamente a face lateral (b), mostrando as suas dimensões.

Após o ensaio os corpos de prova são seccionados segundo o diâmetro do cadinho e paralelamente a face lateral para verificação do aspecto visual do perfil. A figura 3.3 apresenta o aspecto do perfil seccionado do corpo de prova antes (figura 3.3a) e após (figura 3.3b) o ensaio de ataque por escória. Verifica-se pela figura 3.3b que dois tipos de perfis podem ser visualizados após o ensaio, um perfil de desgaste e um de infiltração, ou seja, a região onde a escória penetrou, porém não destruiu o material refratário.

A área do perfil de desgaste e infiltração por escória é determinada e utilizada como resultado do ensaio [23].

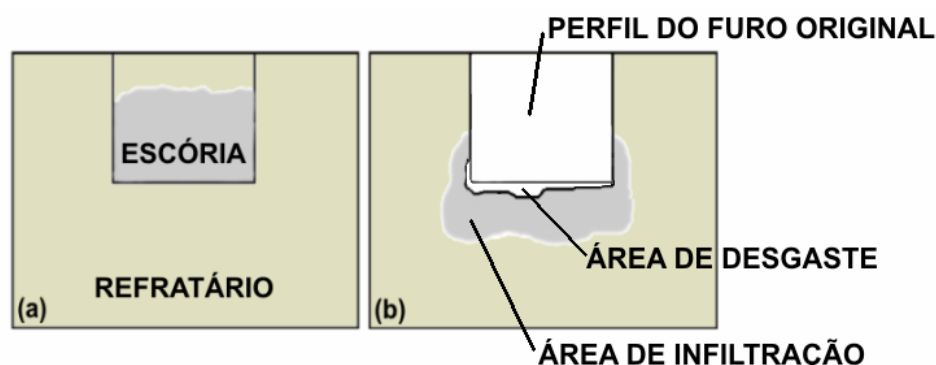


Figura 3.3 Ensaio estático de ataque por escória. Perfil seccionado do corpo de prova antes (a) e após (b) o ensaio.

As limitações do ensaio estático de ataque por escória estão relacionadas ao fato de que o meio corrosivo torna-se rapidamente saturado com os produtos de reação e também por não simular um gradiente de temperatura no corpo de prova [17].

Neste trabalho os corpos de prova dos produtos refratários testados foram preenchidos com 170 gramas de escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo e submetidos às temperaturas de 1400°C e 1500°C por 5 horas sob uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Pesquisas da IBAR.

3.2.2 Ataque por Escória pelo Método Dinâmico

Os ensaios dinâmicos de escorificação simulam melhor as condições do ataque por escória em fornos rotativos, pois devido ao movimento relativo da escória líquida em relação ao refratário sólido, pode haver remoção dos produtos de reação da interface refratário-escória ocasionando o aumento de algum processo ativo de corrosão [17]. O teste mais utilizado é o de ataque por escória em forno rotativo (NBR 8830) [24]. Como no ensaio estático, este método simplesmente compara a resistência ao ataque por escória de vários materiais refratários dentro de um mesmo ensaio, mas apresenta como vantagem o fato de refletir a corrosão sob um gradiente de temperatura e sob um constante suprimento de escória [15]. Neste ensaio utiliza-se um forno

circular rotativo, provido de um sistema para basculamento destinado à remoção da escória líquida, com cerca de 450mm de diâmetro interno e 450mm de comprimento. O aquecimento é feito por meio de um maçarico. A figura 3.4 apresenta o esquema do forno rotativo.

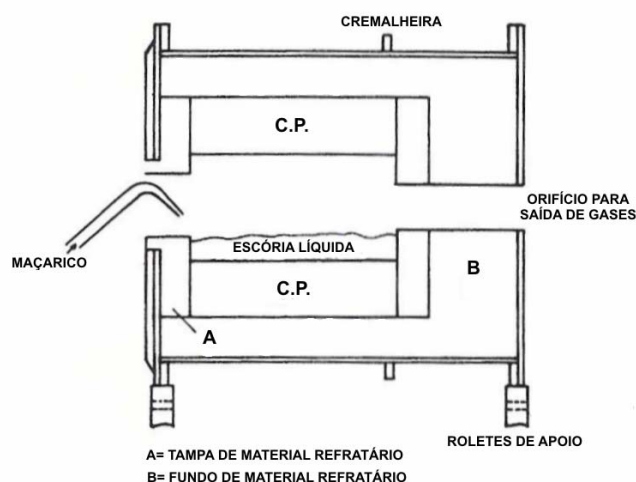


Figura 3.4 Esquema do ensaio dinâmico de ataque por escória em forno rotativo [24].

No interior do forno é instalado um conjunto de seis corpos de prova montados no formato de um hexágono, como mostra a figura 3.5.

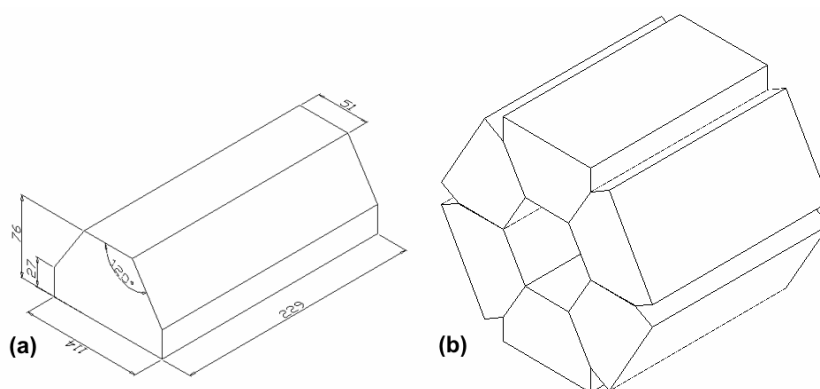


Figura 3.5 Corpo de prova (a) e conjunto de corpos de prova (b) para o ensaio dinâmico de ataque por escória em forno rotativo [24].

O teste tem início com o aquecimento até a temperatura de ensaio e a

partir daí são adicionados cerca de 200g de escória com granulometria inferior a 4,8mm a intervalos de 3 a 4 minutos até completar 5Kg. Completada a adição de escória, a temperatura é mantida conforme o patamar desejado [24].

Após o término do ensaio o conjunto hexagonal é desmontado e os corpos de prova cortados no centro longitudinalmente ao comprimento. Da mesma forma que no ensaio estático, o resultado do ensaio também é expresso em termos da área de desgaste e de infiltração. O esquema da figura 3.6 mostra o aspecto do corpo de prova seccionado após o teste dinâmico de ataque por escória.

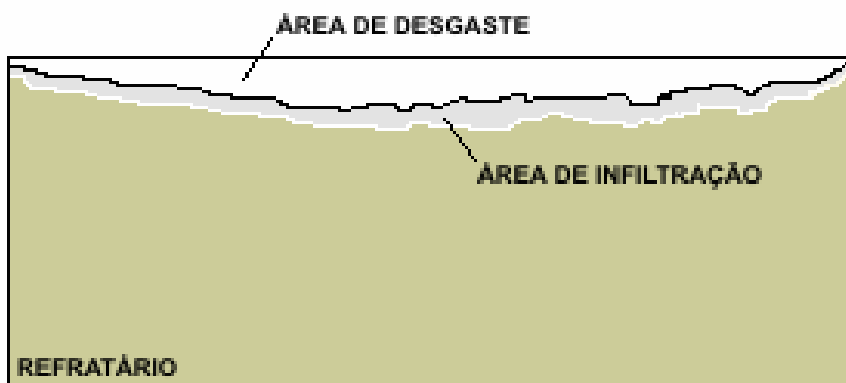


Figura 3.6 Ensaio dinâmico de ataque por escória em forno rotativo. Perfil seccionado do corpo de prova após o ensaio mostrando as regiões de desgaste e infiltração por escória.

Neste trabalho foi realizado um ensaio dinâmico de ataque por escória em forno rotativo com os concretos refratários mais promissores e o refratário formado de magnésia-cromo de melhor desempenho, selecionados com base nos resultados do ensaio estático de ataque por escória. O ensaio foi realizado no Laboratório de Pesquisas da IBAR e a figura 3.7 apresenta o equipamento que foi utilizado.

O conjunto hexagonal com os corpos de prova foi montado no forno e aquecido até a temperatura de 1450°C adicionando-se em seguida a escória. Após isto a temperatura do ensaio foi mantida por mais 40 minutos, finalizando o ensaio.



Figura 3.7 Forno rotativo utilizado no ensaio dinâmico de ataque por escória.

3.2.3 Determinação da Área de Desgaste e Infiltração dos corpos de prova após os testes de ataque por escória

Após a realização dos testes de ataque por escória os corpos de prova foram seccionados e o perfil de desgaste das amostras foi obtido com a utilização de uma câmera fotográfica digital. O sistema que foi utilizado é apresentado na figura 3.8.

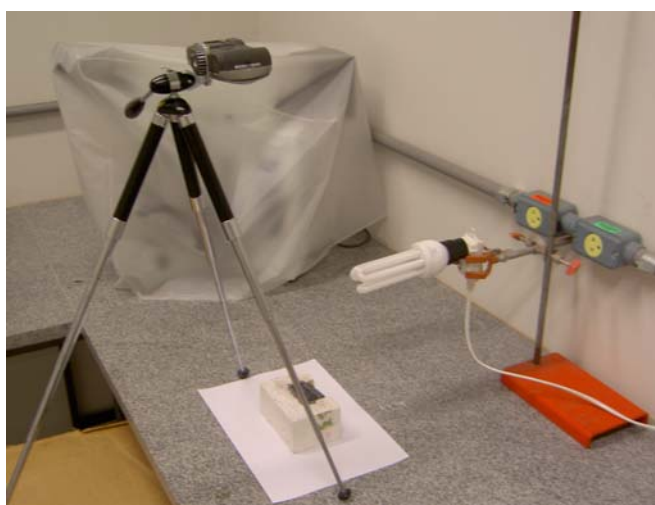


Figura 3.8 Sistema utilizado para a realização das fotos do perfil seccionado dos corpos de prova após os ensaios de ataque por escória.

As imagens obtidas do perfil seccionado dos corpos de prova foram analisadas no software “Image-Pro Plus 5.1”. Neste programa a partir de uma escala fotografada sobre a superfície do perfil seccionado do corpo de prova foi feito uma calibração do software pela medição em pixels do comprimento desta escala, criando-se desta forma uma correlação entre a medida em pixels e a unidade de comprimento da escala utilizada. Assim foi possível a realização da medição de distâncias e áreas nas imagens.

A figura 3.9 mostra a seqüência de operações para a obtenção da área de desgaste de infiltração, sendo: (A) foto do perfil seccionado do corpo de prova, (B) aumento do contraste e sobreposição de um quadrado representando as dimensões iniciais do cadinho, (C) delineamento e (D) contagem da área.

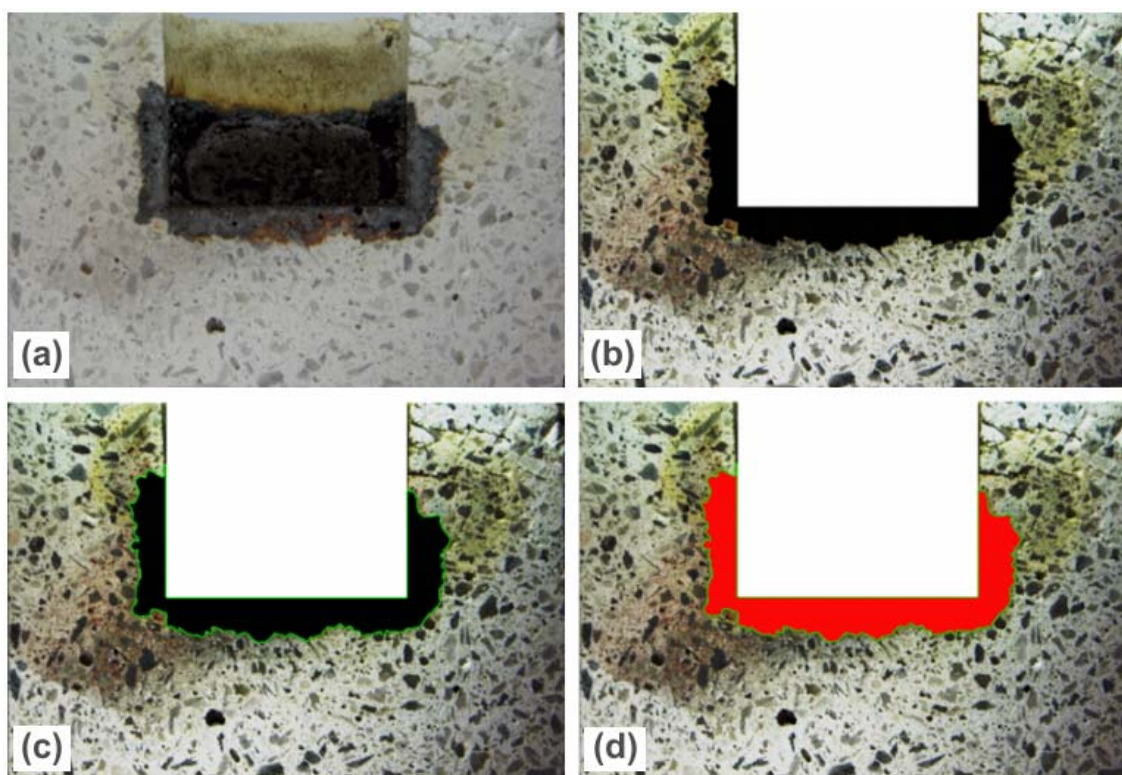


Figura 3.9 Determinação da área de desgaste e infiltração pelo software de análise de imagem “Image-Pro Plus 5.1”.

3.2.4 Caracterização da corrosão pelo ataque por escória

Para os produtos de melhor desempenho selecionados nos ensaios de ataque por escória, o fenômeno de corrosão foi analisado pelo emprego das seguintes técnicas de caracterização:

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS);
- Difratometria de raios X.

3.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia

As análises por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SS 550 e no espectrômetro de raios X por dispersão de energia da marca Shimadzu, modelo SEDX-550, no Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação – CIPP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

O objetivo do emprego da técnica de MEV e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foi o de mapear a difusão de elementos estranhos oriundos da escória na microestrutura refratária que pudessem ser responsáveis pelo desgaste por corrosão, tornando possível identificar quais foram os sítios de corrosão bem como quais elementos apresentaram um comportamento deletério.

A figura 3.10 apresenta o local no perfil seccionado dos corpos de prova de ensaio estático de ataque por escória de onde foi retirada a amostra para a realização da análise de MEV/EDS. As regiões de interesse foram: escória, interface, infiltração (em caso de ocorrência) e refratário.

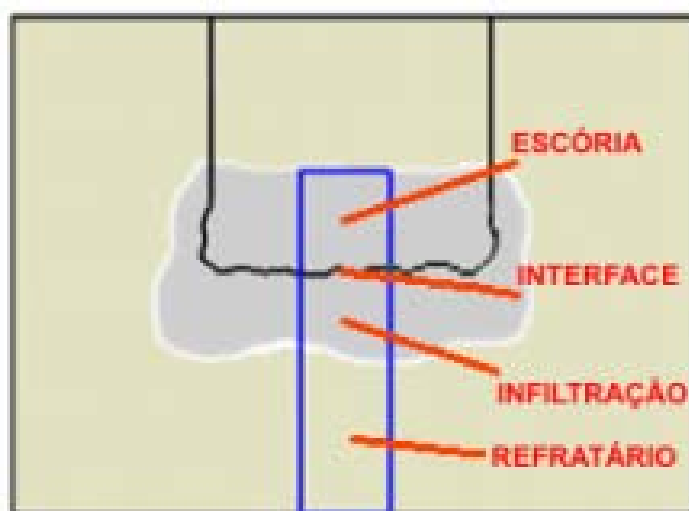


Figura 3.10 Região de retirada de amostra para MEV/EDS dos corpos de prova de ensaio estático de ataque por escória.

Os cortes para a retirada das amostras foram realizados com o emprego de um disco de corte diamantado, utilizando álcool isopropílico como fluido de corte. Para observação no microscópio eletrônico de varredura as amostras não foram embutidas em resina e também não sofreram polimento, sendo somente realizado o recobrimento com carbono.

3.2.4.2 Difratometria de Raios X

As análises por difratometria de raios X das regiões da amostra para MEV/EDS da figura 3.10 foram efetuadas em um difratômetro, XRD 6000 da Shimadzu, do Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação – CIPP da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As condições de ensaio foram: tubo de Cu com $\lambda=1,5418\text{\AA}$, ângulo 2θ de 5 a 90° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. O objetivo da aplicação desta técnica para a análise da corrosão dos produtos selecionados foi a identificação das fases iniciais presentes nos refratários e as novas fases cristalinas obtidas pela reação com a escória (produtos de reação).

As análises foram efetuadas pelo método do pó com material passante na malha 325 (série tyler), a moagem e pulverização das amostras foram

realizadas em um moinho pulverizador de panelas AMEF. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data (2000).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação dos Concretos Refratários ao Ataque por Escória pelo Método Estático

As figuras 4.1 a 4.6 apresentam o aspecto visual dos perfis seccionados dos corpos de prova após o teste estático de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.

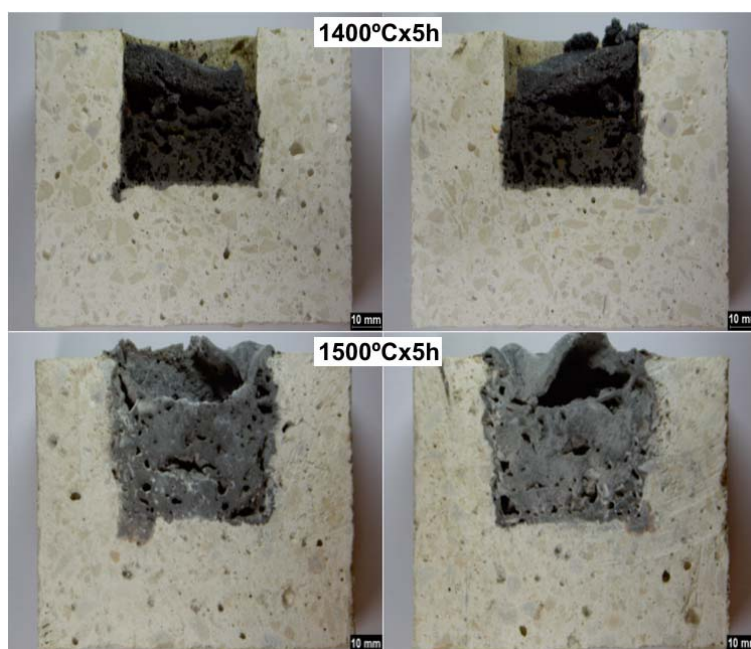


Figura 4.1 Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário sem cimento a base de mulita-zircônia (grão eletrofundido) “NC AZS” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.

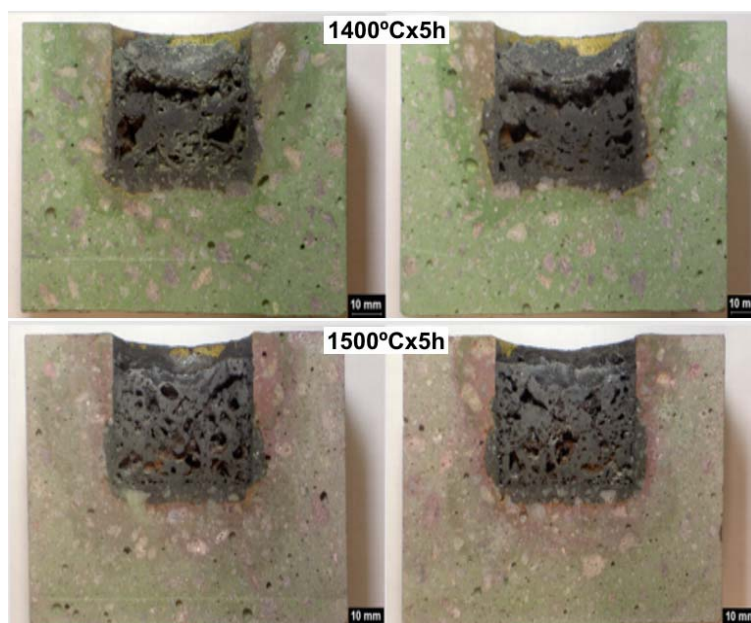


Figura 4.2 Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário de baixo teor de cimento a base de alumina-cromo (alumina branca) “LC A(W)-K” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.

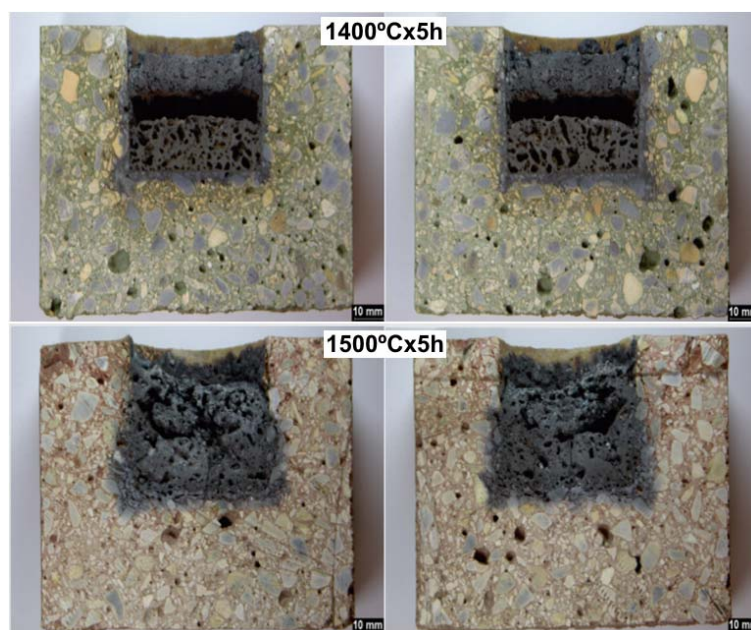


Figura 4.3 Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário de baixo teor de cimento a base de alumina-cromo (alumina marrom e bauxito) “LC A(B)-K” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.

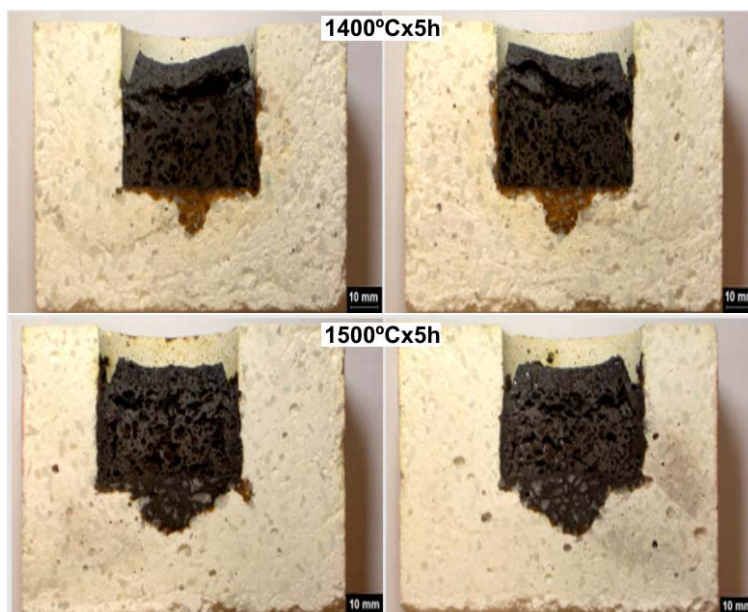


Figura 4.4 Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário sem cimento a base de alumina-espinélio (matriz) “NC A-MA” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.

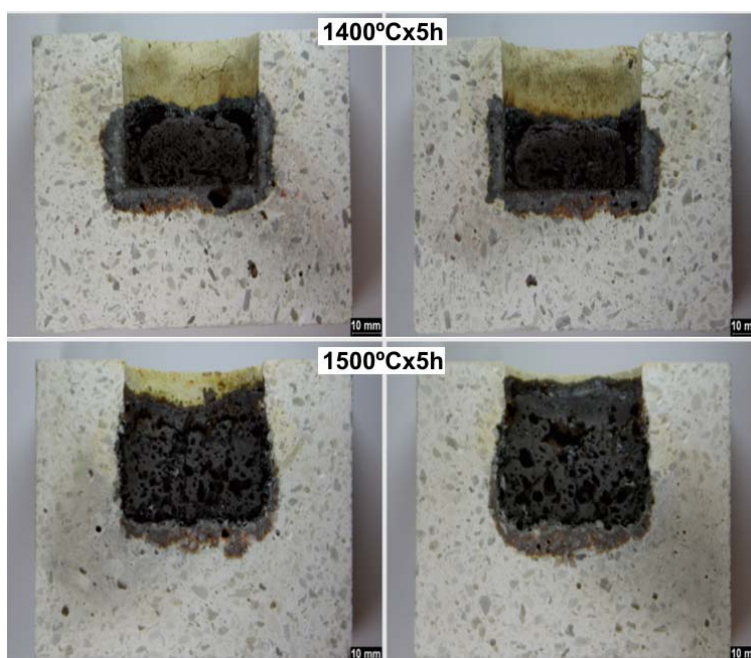


Figura 4.5 Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário sem cimento a base de mulita eletrofundida “NC A₃S₂” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.

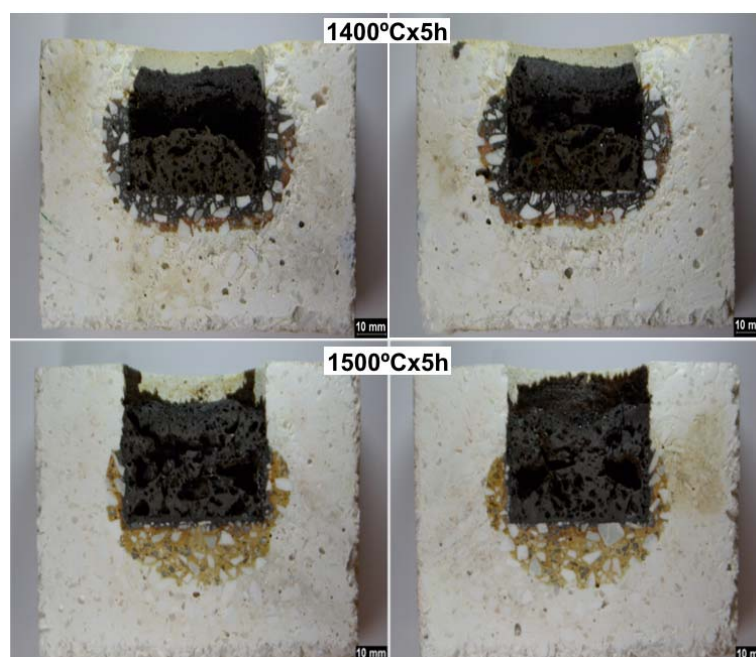


Figura 4.6 Perfil seccionado do corpo de prova de concreto refratário de baixo teor de cimento a base de alumina-espinélio (agregado) “LC A-MA” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os resultados de profundidade e área de desgaste e infiltração dos perfis seccionados, determinados após análise no software “Image-Pro-Plus 5.1”.

Tabela 4.1 Resultados de profundidade e área de desgaste e infiltração dos corpos de prova dos concretos refratários após o ensaio estático de ataque por escória realizado a 1400°Cx5h.

Produto / Identificação	Profundidade de infiltração - mm			Área de desgaste e infiltração - mm ²		
	Lado 1	Lado 2	Média	Lado 1	Lado 2	Média
NC AZS	5,48	2,26	3,87	146,2	161,2	153,7
LC A(W)-K	6,90	5,83	6,37	352,2	376,2	364,2
LC A(B)-K	6,88	7,85	7,37	417,4	363,3	390,4
NC A ₃ S ₂	8,49	8,06	8,28	673,9	650,9	662,4
LC A-MA	10,20	9,35	9,78	828,4	858,8	843,6
NC A-MA	11,20	11,70	11,45	273,8	305,5	289,7

Tabela 4.2 Resultados de profundidade e área de desgaste e infiltração dos corpos de prova dos concretos refratários após o ensaio estático de ataque por escória realizado a 1500°Cx5h.

Produto / Identificação	Profundidade de infiltração - mm			Área de desgaste e infiltração - mm ²		
	Lado 1	Lado 2	Média	Lado 1	Lado 2	Média
NC AZS	7,85	2,37	5,11	508,6	592,7	550,6
LC A(W)-K	5,24	5,83	5,54	359,7	369,4	364,6
LC A(B)-K	5,16	5,59	5,38	585,3	544,9	565,1
NC A ₃ S ₂	10,10	9,68	9,89	587,7	592,9	590,3
LC A-MA	17,10	17,20	17,15	929,4	921,3	925,4
NC A-MA	14,60	15,20	14,90	490,8	514,2	502,5

Para avaliação do desempenho dos concretos ao ataque por escória, os resultados das tabelas 4.1 e 4.2 foram confrontados, como mostra a figura 4.7.

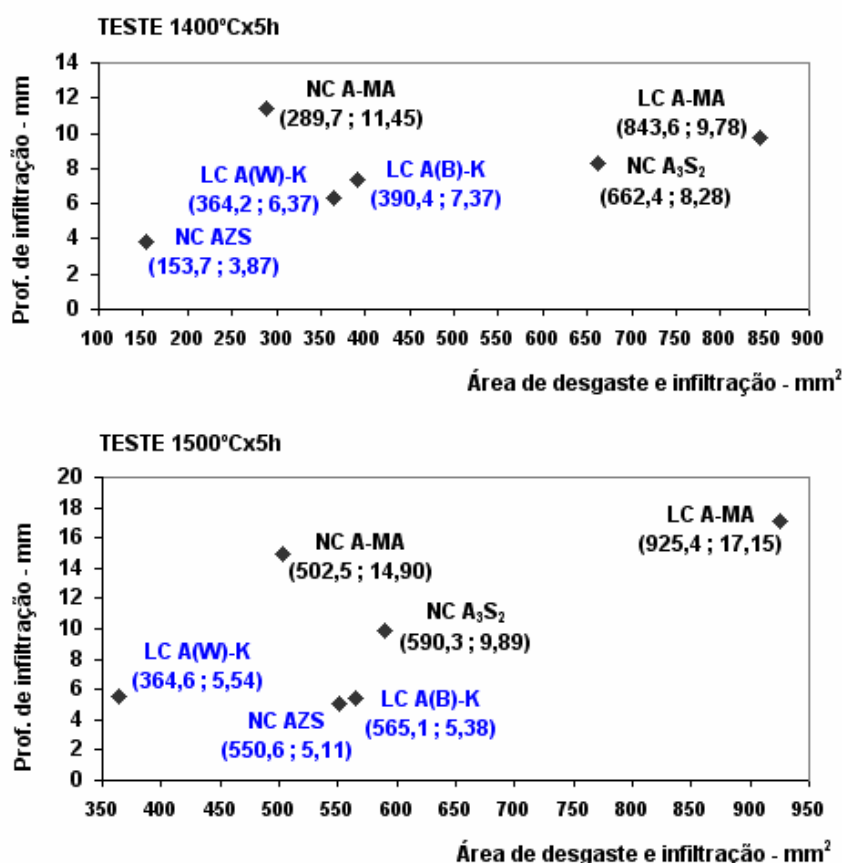


Figura 4.7 Avaliação do desempenho dos concretos ao ataque por escória pela comparação dos resultados de profundidade e área de desgaste e infiltração.

O critério de avaliação do desempenho dos concretos refratários ao ataque por escória foi pelo confronto das medidas de profundidade e área de desgaste e infiltração devido ao fato do produto sem cimento a base de alumina-espinélio “NC A-MA” ter apresentado uma infiltração preferencial na parte central do corpo de prova, como mostra a figura 4.4, deste modo a condução de uma análise somente pela área de desgaste e infiltração levaria a uma avaliação incorreta dos concretos refratários. Analisando a figura 4.7 verificou-se que os três concretos que apresentaram menor profundidade e área de desgaste e infiltração para as duas temperaturas do ensaio de ataque por escória, sendo, portanto os produtos de melhor desempenho, foram os dois concretos a base de alumina-cromo “LC A(W)-K e LC A(B)-K” e o concreto a base de grão eletrofundido de mulita zircônia “NC AZS”.

O produto a base de mulita eletrofundida “NC A₃S₂” apresentou menor área de desgaste e infiltração para o teste realizado a 1500°C do que a 1400°C. Analisando o perfil seccionado dos corpos de prova deste produto, após o ensaio de escorificação para esta temperatura (figura 4.5) verificou-se um visível desgaste no perfil original do cadinho. Deste modo a maior dissolução de componentes do refratário na escória fez com que ela ficasse rapidamente saturada, diminuindo o seu potencial de infiltração no refratário, por isso a menor área de desgaste e infiltração observada para a temperatura de teste de 1500°C.

Os dois concretos contendo espinélio, “NC A-MA” (espinélio na matriz) e “LC A-MA” (agregado de espinélio) não apresentaram um bom desempenho ao ataque por escória. Conforme mostra a figura 4.7 verifica-se somente para estes produtos que a adição de espinélio na matriz melhora a resistência a infiltração por escória. Esperava-se um melhor desempenho do produto “NC A-MA” ao ataque por escória, devido ao fato da estrutura cristalina do espinélio poder acomodar espécies mais difusivas da escória (como o Fe) sem a formação de uma fase líquida e deste modo levar a um aumento do conteúdo de sílica na escória adjacente ao espinélio, aumentando a viscosidade e limitando a penetração por escória e corrosão [17,21].

21 DUPREE; LEWIS; SMITH, 1986 apud KORGUL; WILSON; LEE, 1997, p. 83.

A figura 4.4 mostra uma infiltração preferencial na parte central do corpo de prova do concreto “NC A-MA” que pode ter sido em função de um aumento de porosidade localizada ou um problema de segregação devido a uma distribuição granulométrica inadequada.

Outro aspecto a ser observado é com relação a importância da utilização de matérias primas de maior pureza, isto pode ser verificado nos dois concretos de alumina-cromo testados, onde o produto “LC A(W)-K” a base de coríndon branco apresentou melhor desempenho, por apresentar menor porcentagem de SiO_2 e Fe_2O_3 em relação ao coríndon marrom.

4.2 Avaliação dos Refratários Formados de Magnésia-Cromo ao Ataque por Escória pelo Método Estático

As figuras 4.8 a 4.12 apresentam o aspecto visual dos perfis seccionados dos corpos de prova dos refratários formados de magnésia-cromo após os testes de ataque por escória a $1400^\circ\text{Cx}5\text{h}$ e $1500^\circ\text{Cx}5\text{h}$.

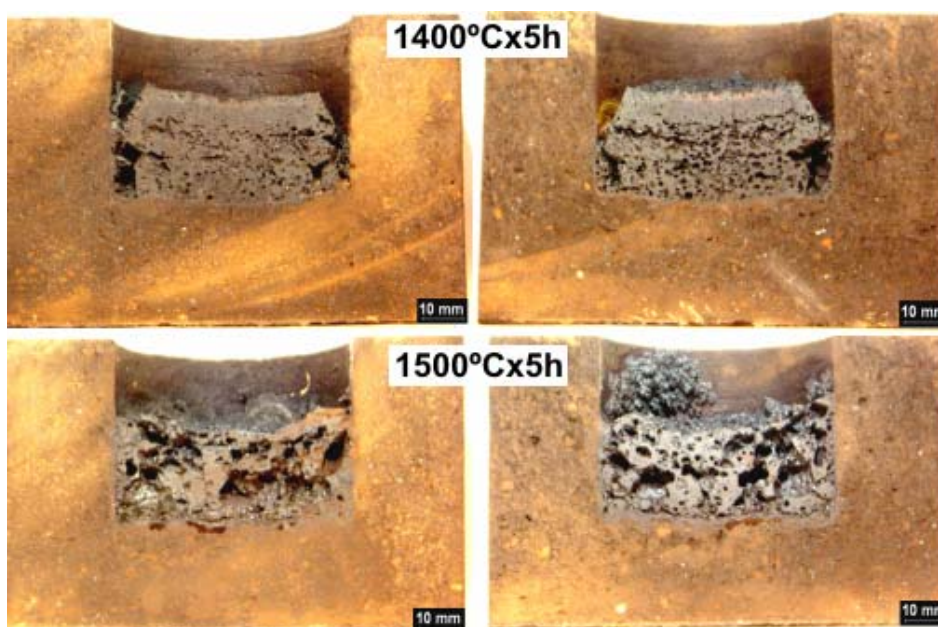


Figura 4.8 Perfil seccionado do corpo de prova do refratário formado produzido a partir de espinélio de magnésia-cromo sinterizado “M1” após teste de ataque por escória a $1400^\circ\text{Cx}5\text{h}$ e $1500^\circ\text{Cx}5\text{h}$.

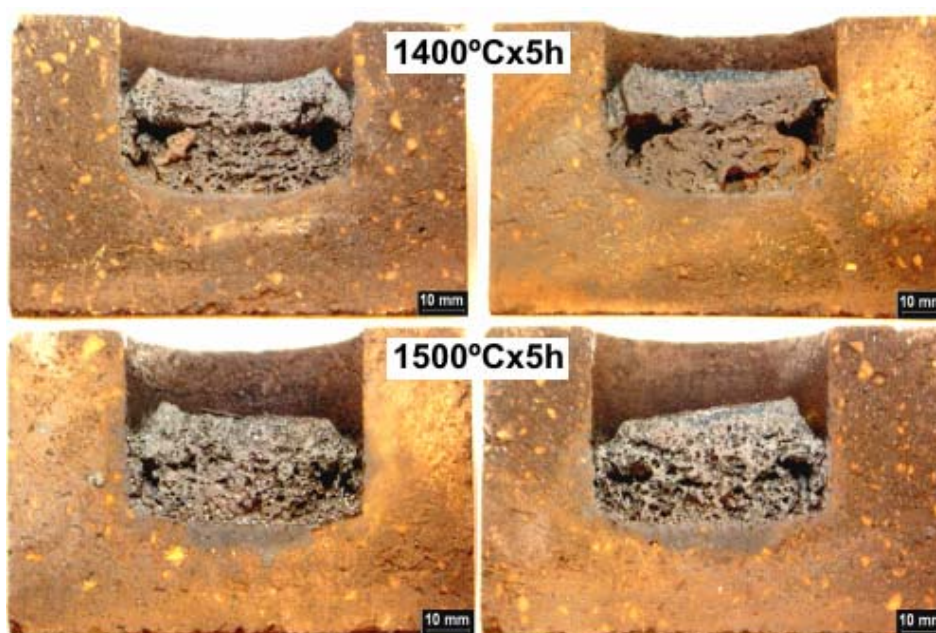


Figura 4.9 Perfil seccionado do corpo de prova do refratário formado produzido a partir de espinélio de magnésia-cromo sinterizado “M2” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.

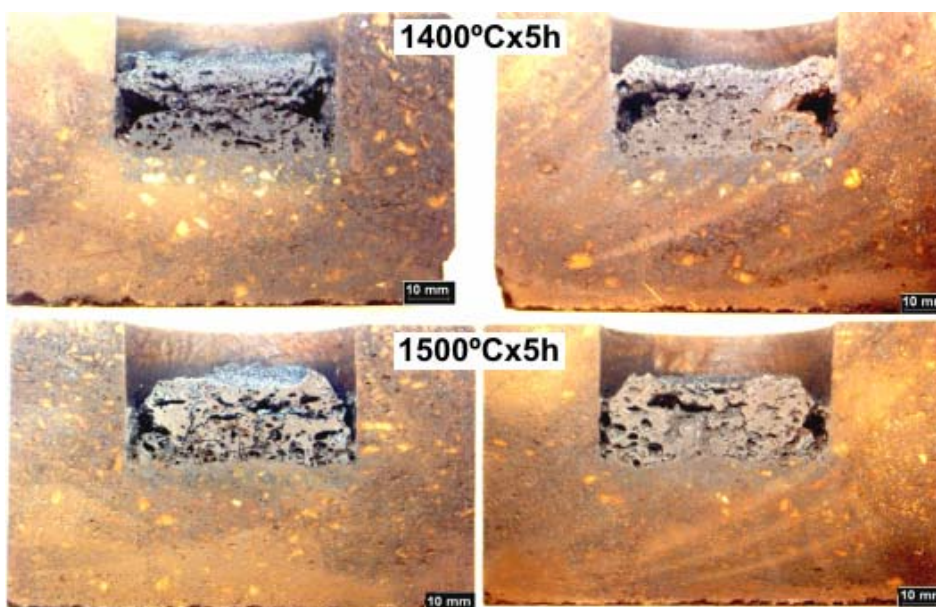


Figura 4.10 Perfil seccionado do corpo de prova do refratário formado de magnésia-cromita “G1” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.

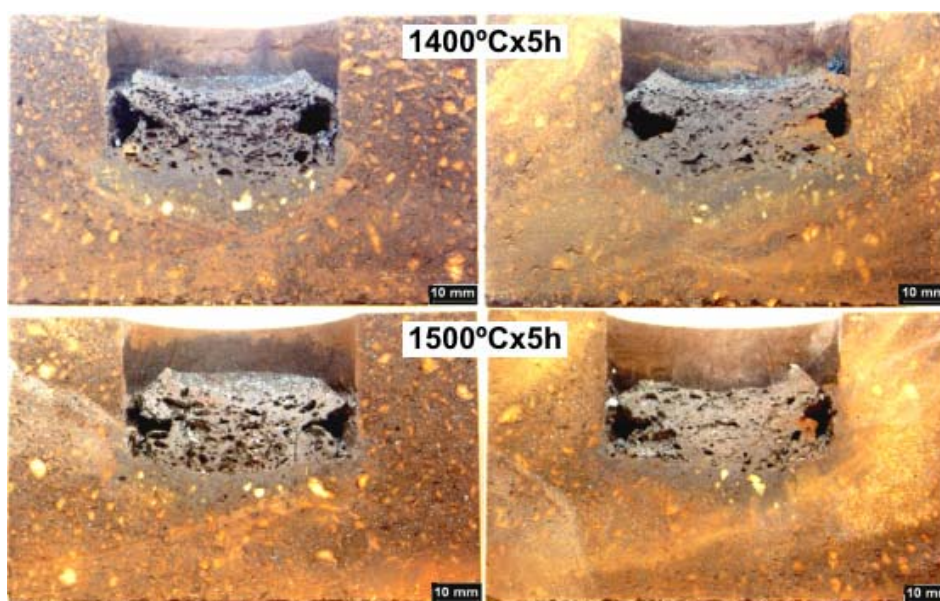


Figura 4.11 Perfil seccionado do corpo de prova do refratário formado de magnésia-cromita “G2” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.

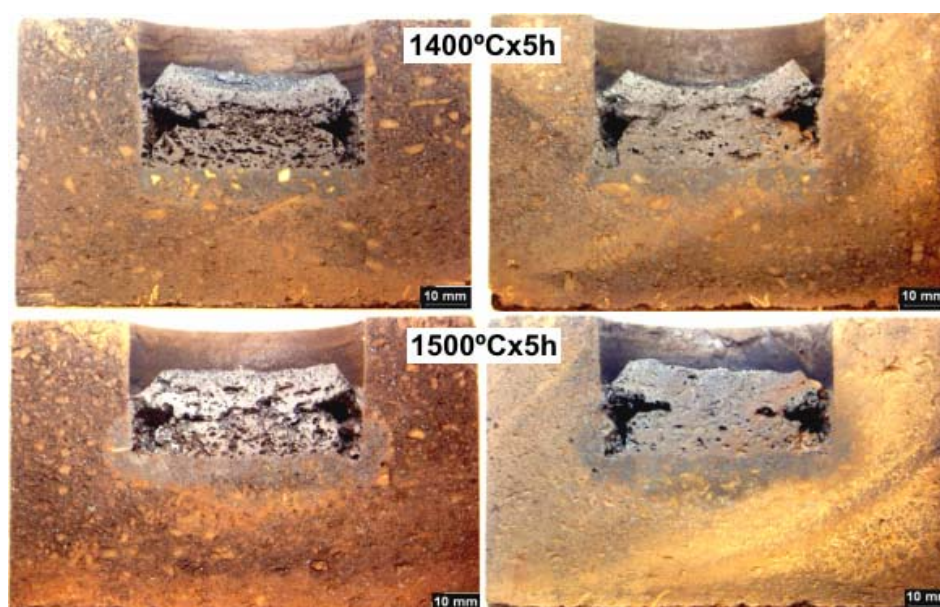


Figura 4.12 Perfil seccionado do corpo de prova do refratário formado de magnésia-cromita “G3” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h.

A figura 4.13 apresenta os resultados de área de desgaste e infiltração dos perfis seccionados dos refratários formados de magnésia-cromo após o teste estático de ataque por escória.

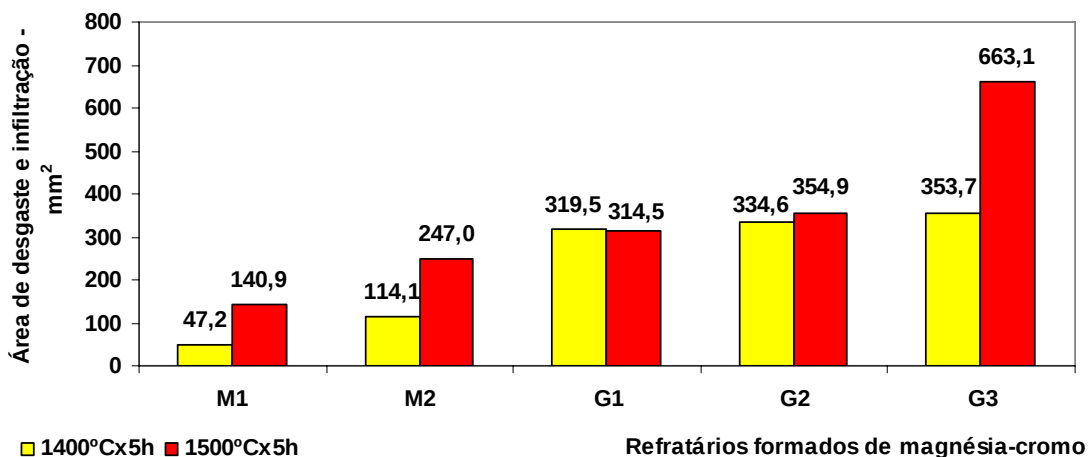


Figura 4.13 Avaliação do desempenho dos refratários formados de magnésia-cromo ao ataque por escória pela comparação dos resultados de área de desgaste e infiltração.

A figura 4.13 mostra que os produtos “M” produzidos a partir de espinélio de magnésia-cromo sinterizado apresentaram maior resistência ao ataque por escória do que os produtos “G” produzidos a partir de magnésia-cromita de liga direta, sendo que o refratário formado de magnésia-cromo “M1” foi o produto que apresentou melhor desempenho em relação aos outros produtos de magnésia-cromo normalmente empregados em fornos rotativos de redução de chumbo secundário avaliados neste trabalho.

4.3 Comparação do Desempenho ao Ataque por Escória dos Concretos Refratários em Relação aos Produtos Formados de Magnésia-Cromo

A figura 4.14 apresenta a comparação dos resultados de área de desgaste e infiltração dos três concretos refratários de melhor desempenho ao ataque por escória em relação aos produtos formados de magnésia-cromo.

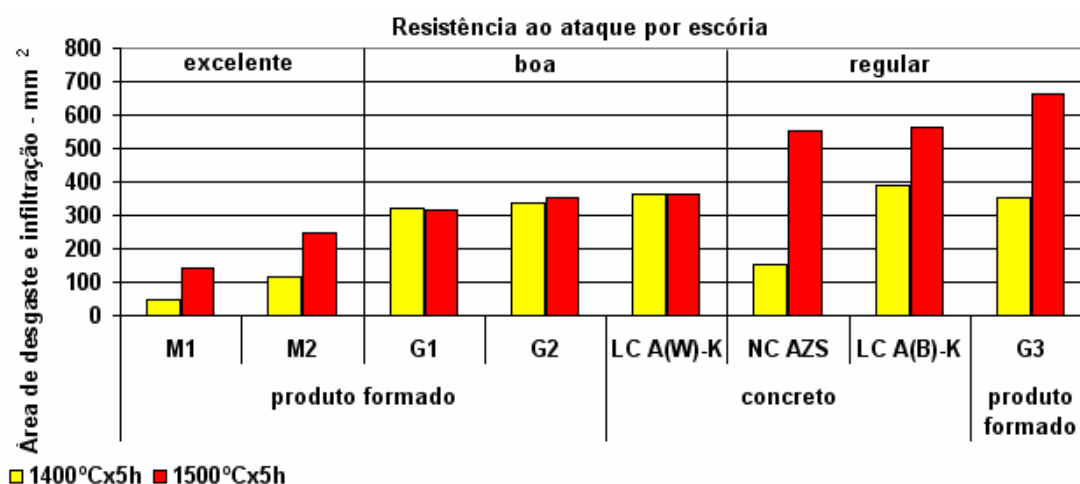


Figura 4.14 Comparação dos resultados de área de desgaste e infiltração dos três concretos refratários de melhor desempenho ao ataque por escória em relação aos produtos formados de magnésia-cromo.

Os refratários formados produzidos a partir de espinélio de magnésia-cromo sinterizado “M1 e M2” apresentaram os menores valores de área de desgaste e infiltração, ou seja, maior resistência ao ataque por escória. Já os produtos formados a base de magnésia-cromita de liga direta “G1, G2 e G3” tiveram um desempenho inferior ao dos produtos formados “M1 e M2”, sendo que o refratário “G3” foi superado por todos os concretos refratários de melhor desempenho.

Os concretos refratários apresentaram um desempenho inferior em relação aos produtos formados “M1 e M2”, mas se aproximaram do desempenho dos produtos formados a base de magnésia-cromita de liga direta “G1, G2 e G3”. O concreto refratário que apresentou melhor resistência ao ataque por escória foi o produto de baixo teor de cimento a base de alumina (branca)-cromo “LC A(W)-K”, tendo um desempenho similar ao dos produtos “G1 e G2”.

Verifica-se para o concreto refratário “NC AZS” uma forte influência da temperatura de teste devido ao grande aumento da área de desgaste e infiltração para o teste de escorificação realizado a 1500°C em relação ao teste realizado a 1400°C.

4.4 Análise da Corrosão Devido ao Ataque por Escória

Esta seção apresenta a análise da corrosão devido ao ataque por escória dos concretos refratários mais promissores “LC A(W)-K”, “NC AZS” e “LC A(B)-K” e do produto formado de magnésia-cromo de melhor desempenho “M1”, selecionados no ensaio estático de ataque por escória.

4.4.1 Análise da Corrosão dos Concretos Refratários a Base de Alumina-Cromo “LC A(W)-K” e “LC A(B)-K”

As figuras 4.15 a 4.18 apresentam os difratogramas obtidos da região de interface refratário-escória dos corpos de prova após ataque estático por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h para os concretos refratários “LC A(B)-K” e “LC A(W)-K”, respectivamente.

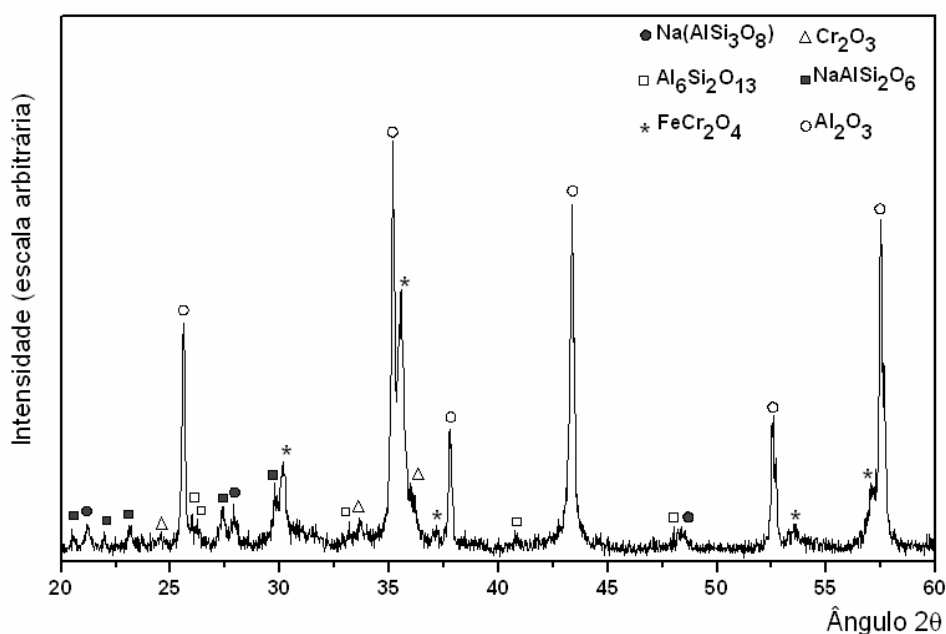


Figura 4.15 Difratograma da interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(B)-K” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h.

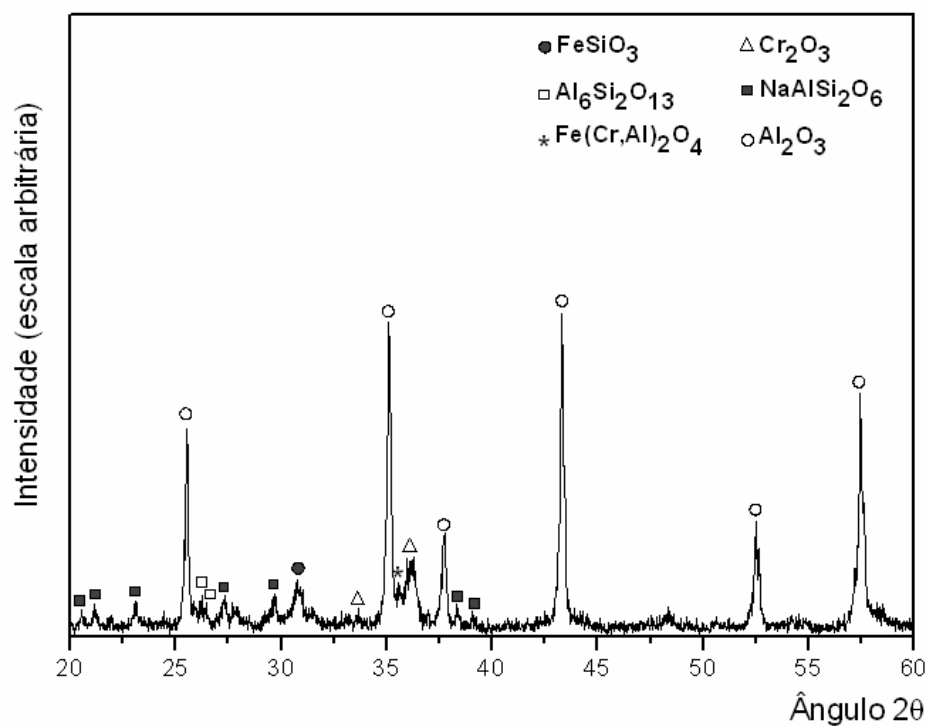


Figura 4.16 Difratoograma da interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(B)-K” após teste de ataque por escória a 1500°Cx5h.

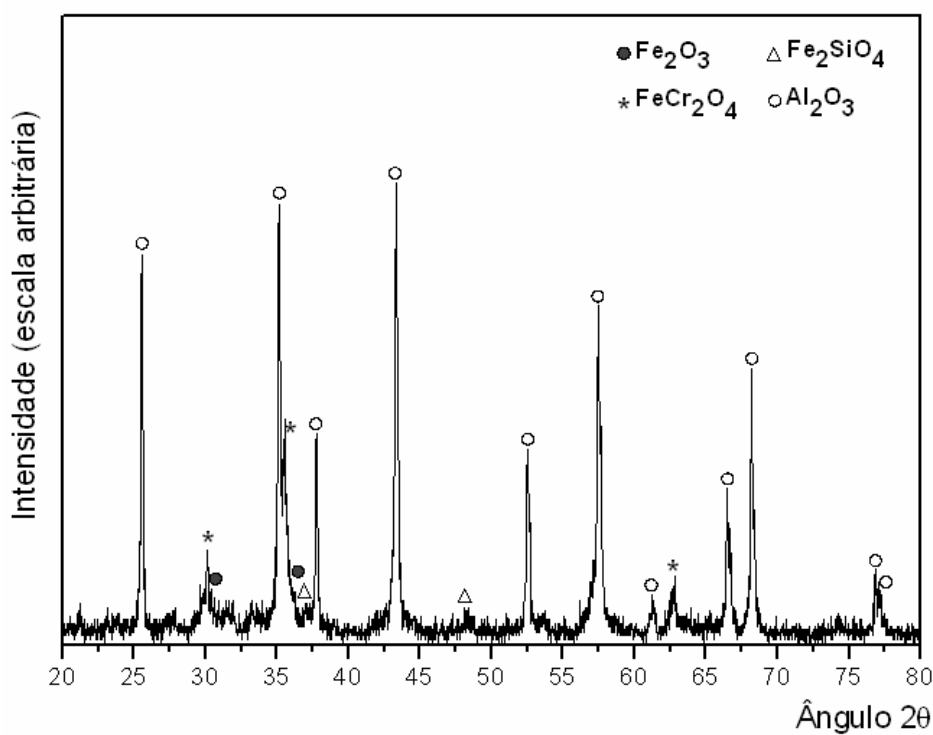


Figura 4.17 Difratoograma da interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(W)-K” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h.

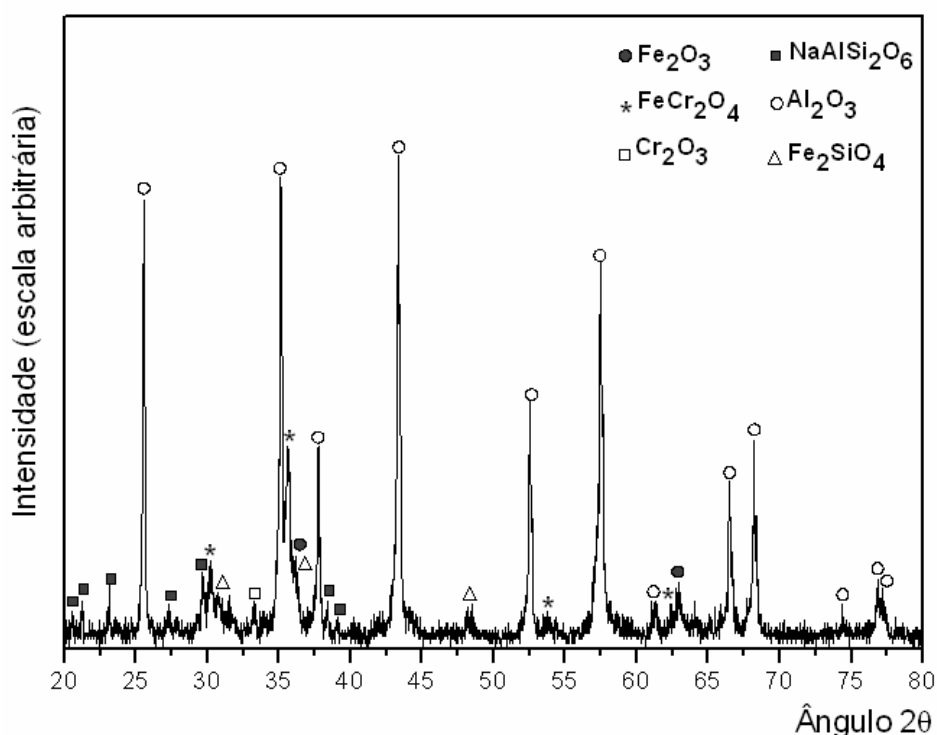


Figura 4.18 Difratoograma da interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(W)-K” após teste de ataque por escória a 1500°Cx5h.

Verifica-se a presença fase espinélio (FeCr_2O_4) na interface refratário-escória para as duas temperaturas de teste e para ambos os produtos.

A elevada presença de FeO (tabela 3.1) na escória do processo de redução de chumbo secundário em forno rotativo favorece a formação de espinélio na interface refratário-escória, retardando o processo de corrosão devido à dissolução indireta de Cr_2O_3 [22]. Deste modo os refratários de alumina-cromo quando submetidos ao ataque por escórias ricas em FeO , somente uma pequena quantidade de Cr_2O_3 dissolvida pela escória é necessária para que esta torne-se saturada e ocorra a precipitação de FeCr_2O_4 .

A imagem de MEV obtida por elétrons retroespalhados da interface refratário-escória dos concretos de alumina-cromo para as duas temperaturas de teste, apresentada na figura 4.19, mostra o aspecto da penetração por escória da microestrutura refratária.

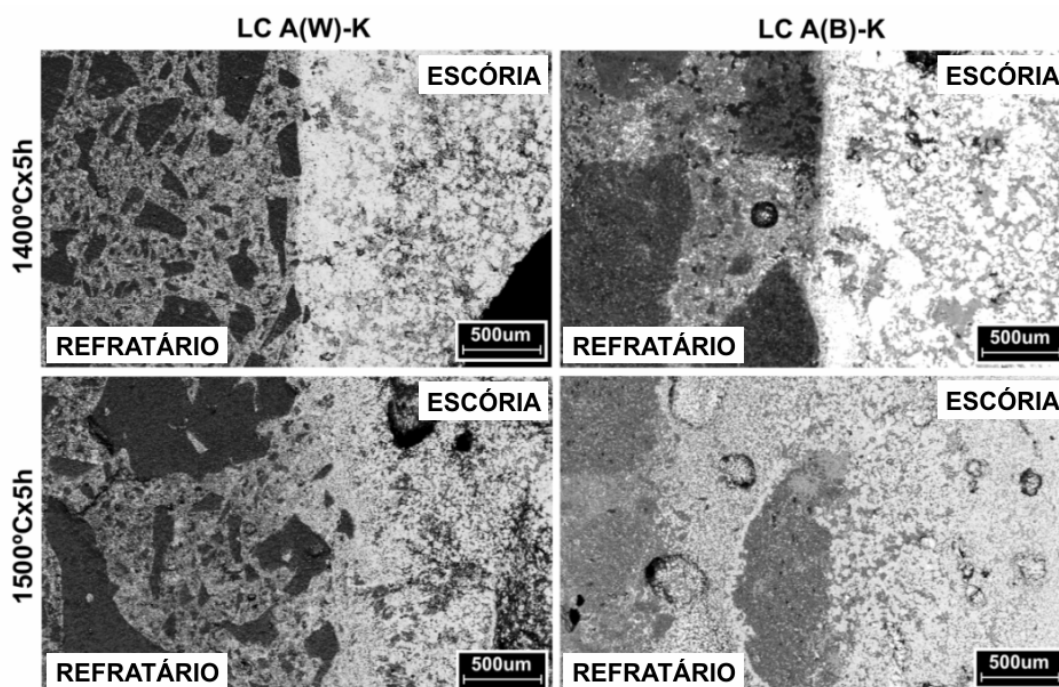


Figura 4.19 Imagens de MEV obtidas por elétrons retroespalhados da região de interface refratário-escória dos concretos refratários “LC A(W)-K” e “LC A(B)-K” para as temperaturas de teste de 1400°C e 1500°C.

A microestrutura do concreto refratário de alumina-cromo a base de coríndon branco “LC A(W)-K” apresenta boa resistência à infiltração por escória para as duas temperaturas de teste. Já a microestrutura do concreto de alumina-cromo a base de coríndon marrom “LC A(B)-K” apresenta boa resistência à penetração por escória somente para a temperatura de teste de 1400°C. A maior infiltração da microestrutura refratária para a temperatura de 1500°C levou este produto a um desempenho regular. As figuras 4.20 e 4.21 apresentam o mapeamento de raios X da interface refratário-escória após o teste a 1500°Cx5h para concretos “LC A(B)-K” e “LC A(W)-K”, respectivamente.

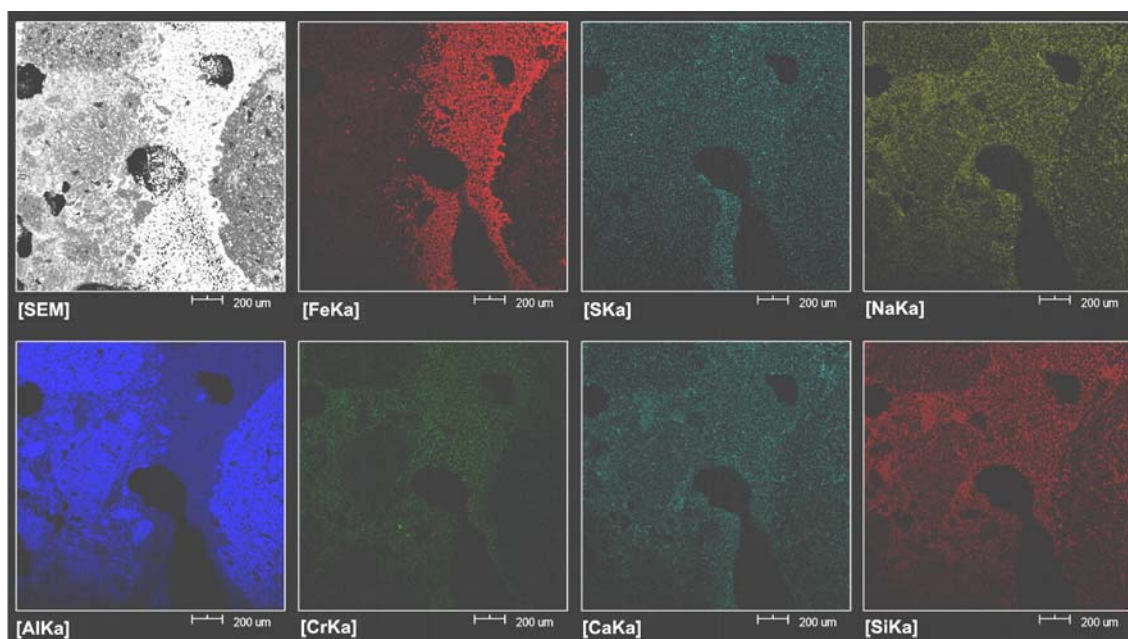


Figura 4.20 Mapeamento de raios X para os elementos Fe, S, Na, Al, Cr, Ca e Si da região de interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(B)-K” após o teste a 1500°Cx5h.

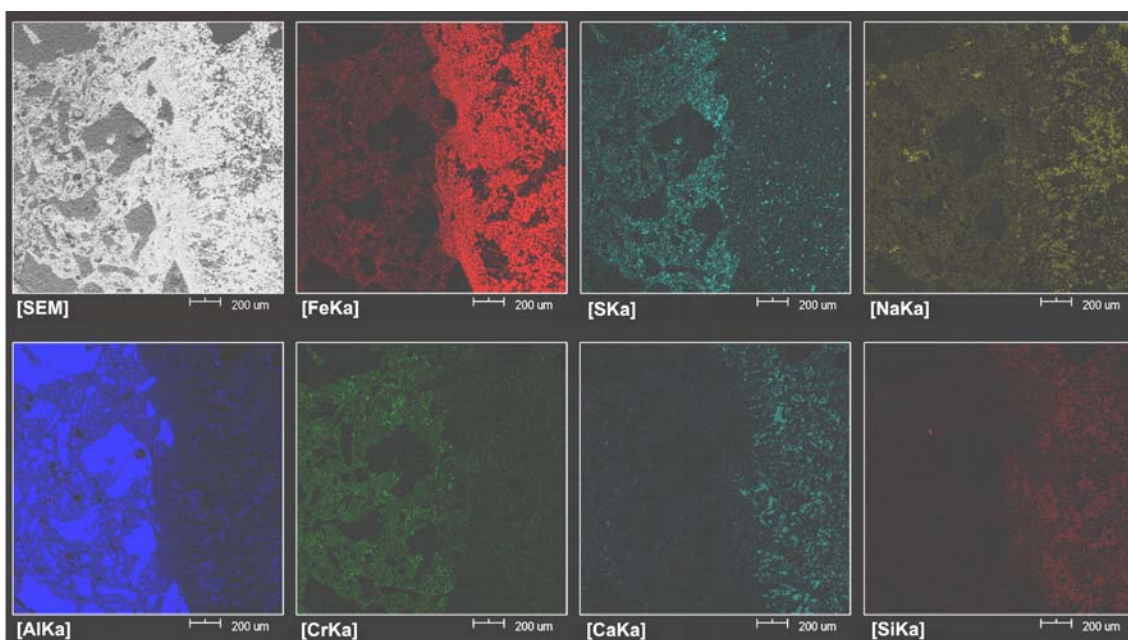


Figura 4.21 Mapeamento de raios X para os elementos Fe, S, Na, Al, Cr, Ca e Si da região de interface refratário-escória do concreto refratário “LC A(W)-K” após o teste a 1500°Cx5h.

A figura 4.20 mostra que a maior penetração por escória do concreto “LC A(B)-K” foi devido principalmente a difusão de Fe para o interior da matriz da microestrutura refratária. Como para ambos os concretos a base de alumina-cromo verificou-se a formação de espinélio (FeCr_2O_4) na interface refratário-escória, a diferença entre o desempenho dos dois produtos foi devido a presença de impurezas na microestrutura refratária, como a sílica livre, que por reação com os componentes da escória (FeO , Na_2O e PbO) conduz a formação de compostos de baixo ponto de fusão (FeSiO_3 e $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) e o desenvolvimento de fase líquida em baixas temperaturas. Deste modo para a maior temperatura de teste a menor viscosidade da fase líquida formada possibilitou uma maior infiltração por escória da microestrutura do concreto refratário “LC A(B)-K”.

O difratograma da microestrutura inicial ao ataque por escória, ou seja, após queima a 1000°C dos dois concretos refratários a base de alumina-cromo é apresentado nas figuras 4.22 e 4.23.

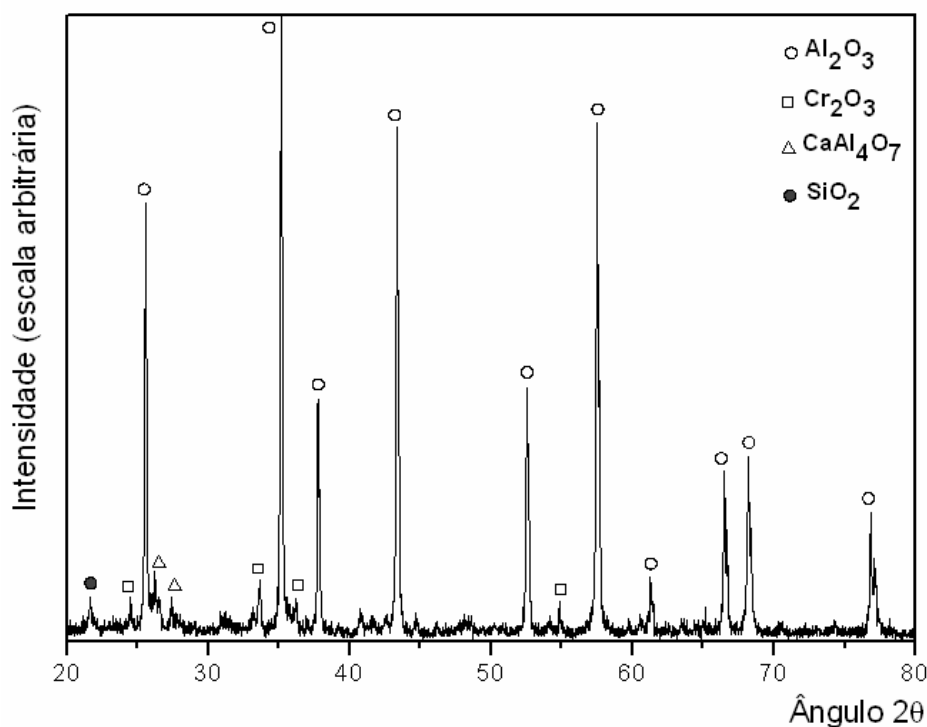


Figura 4.22 Difratograma de raios X da microestrutura inicial ao ataque por escória do concreto refratário “LC A(B)-K”.

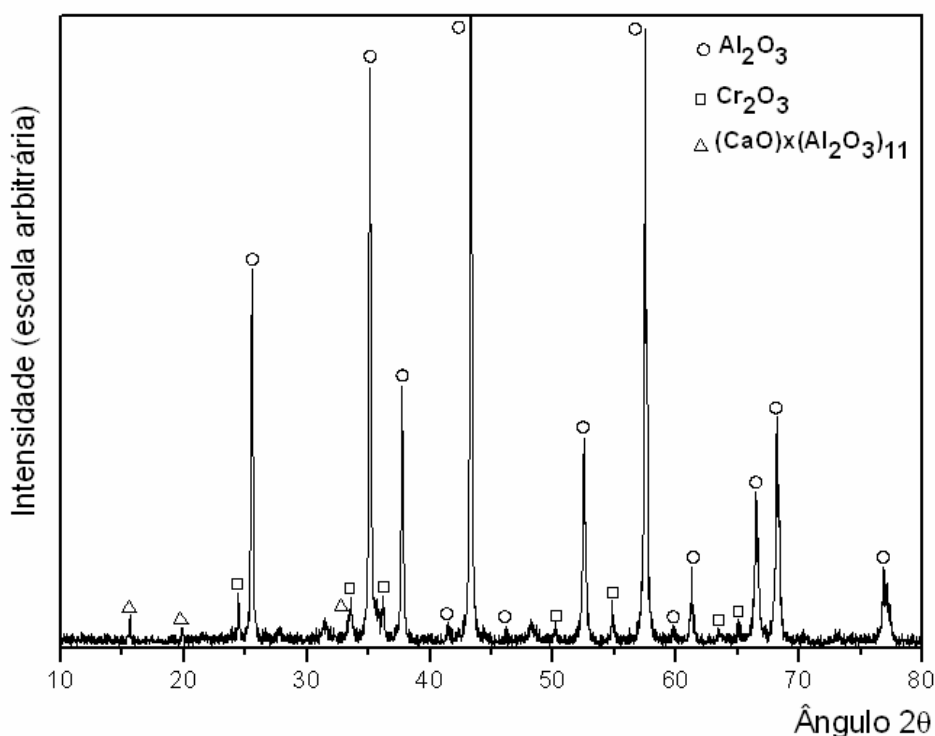


Figura 4.23 Difratoograma de raios X da microestrutura inicial ao ataque por escória do concreto refratário “LC A(W)-K”.

A presença de sílica livre na microestrutura do concreto “LC A(B)-K” confirma que o seu inferior desempenho em relação ao produto “LC A(W)-K” foi realmente devido à presença de impurezas pela utilização de matérias-primas de menor pureza, neste caso pelo uso de coríndon marrom e bauxito ao invés de coríndon branco.

Os difratogramas da interface refratário-escória após os testes a $1400^{\circ}\text{C} \times 5\text{h}$ e $1500^{\circ}\text{C} \times 5\text{h}$ das figuras 4.15 a 4.18 ainda mostram a presença de jadeíta ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$). Esta fase apresenta baixo ponto de fusão (próximo a 1000°C).

No diagrama do sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ da figura 4.24 o ataque de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por Na_2O é representado por uma linha unindo a composição do óxido refratário e da escória para uma relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ igual a 1,27 (que corresponde a mesma relação da análise química da amostra de escória de redução de chumbo secundário em forno rotativo fornecida pela empresa Tamarana Metais apresentada na tabela 3.1).

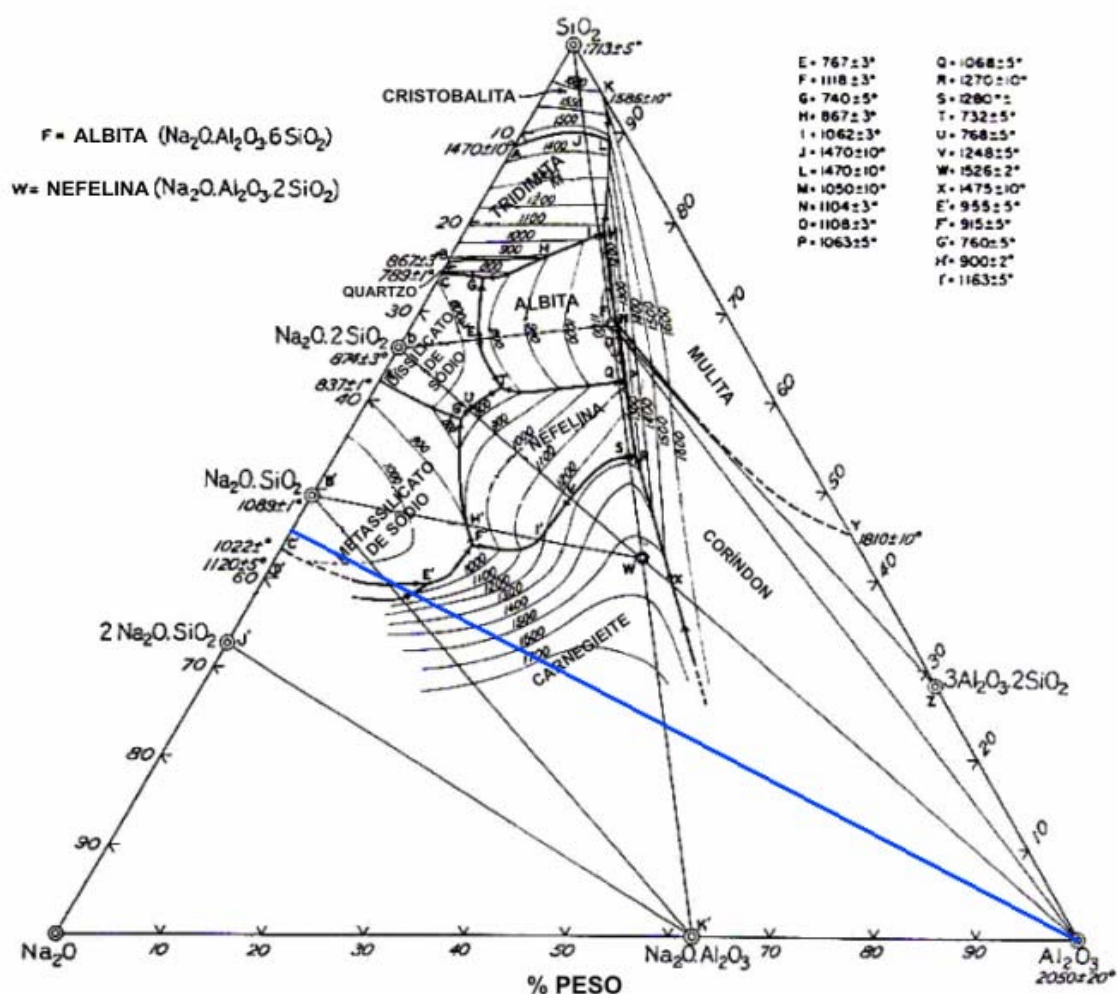


Figura 4.24 Diagrama do sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ onde o ataque da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por Na_2O é representado para uma relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ igual a 1,27 [25].

A análise para porcentagens crescentes de Na_2O e SiO_2 seguindo a linha traçada no diagrama da figura 4.24 mostra que o ataque inicial da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por Na_2O leva a formação de silicatos de sódio e alumínio como a nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), embora não observada nos difratogramas das figuras 4.15 a 4.18, com o prosseguimento do processo de corrosão os produtos de reação são deslocados para triângulos de compatibilidade onde ocorre a formação de silicatos de sódio de baixo ponto de fusão como $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ e $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Deste modo verifica-se que, além do FeO , o Na_2O também apresenta grande influência no processo de corrosão.

4.4.2 Análise da Corrosão do Concreto Refratário a Base de Mulita-Zircônia “NC AZS”

A figura 4.25a apresenta a imagem de MEV obtida por elétrons retroespalhados da região de interface refratário-escória do concreto refratário a base de mulita-zircônia após o ataque por escória realizado a 1500°Cx5h.

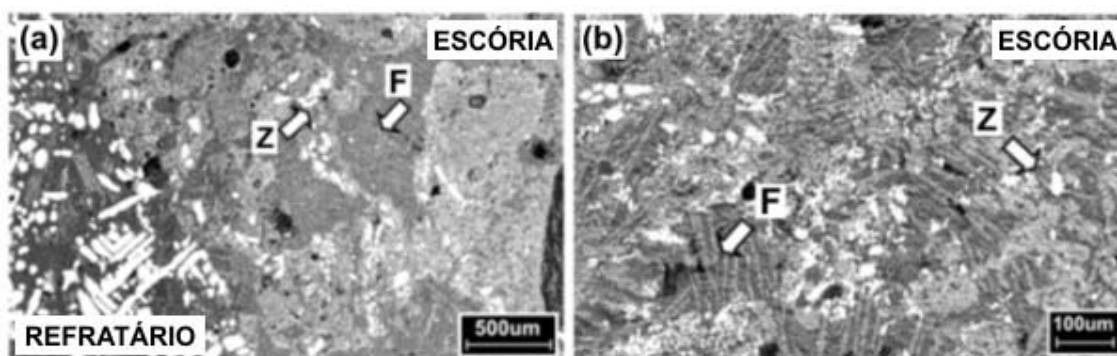


Figura 4.25 Imagem de MEV obtida por elétrons retroespalhados da interface refratário-escória do concreto refratário “NC AZS” após o teste de corrosão a 1500°Cx5h (a). O detalhe da região de escória próxima a interface com o refratário (b) mostra a presença de partículas de ZrO_2 desprendidas da microestrutura do refratário (Z) em meio a uma fase em forma de longas agulhas (F).

Verifica-se que na região de escória localizada próximo a interface com o refratário (figura 4.25b) a presença de partículas de ZrO_2 do grão de mulita-zircônia, desprendidas da microestrutura do refratário em meio a uma fase em forma de longas agulhas. A análise por difratometria de raios X desta região, cujo resultado é apresentado no difratograma da figura 4.26 mostra que esta fase em forma de longas agulhas é a faialita (Fe_2SiO_4).

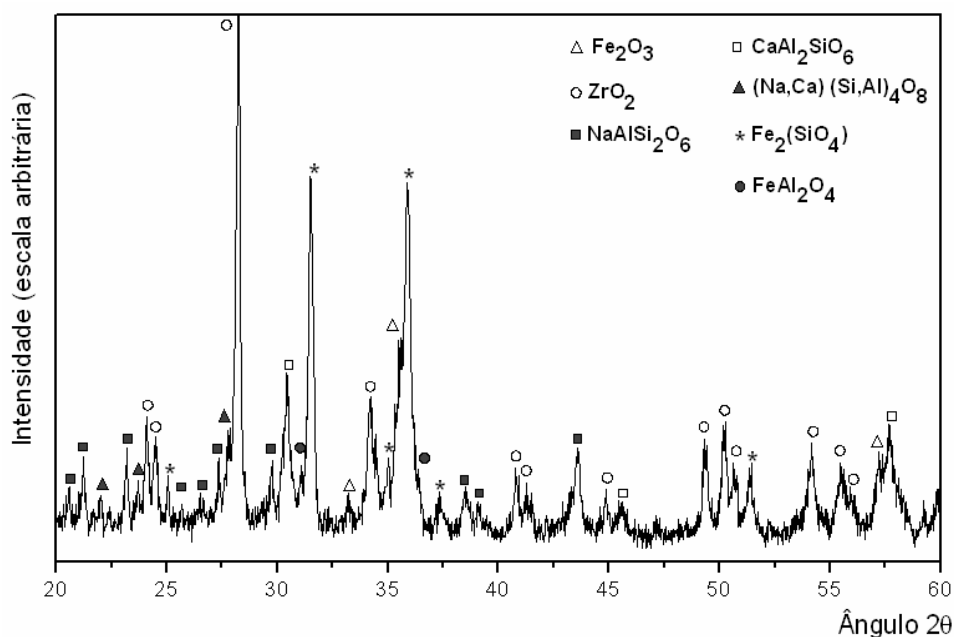


Figura 4.26 Difratoograma de raios X da região de escória próxima a interface com o refratário para o concreto “NC AZS” após o teste a $1500^{\circ}\text{C} \times 5\text{h}$.

A imagem obtida por elétrons retroespalhados de um grão de mulita-zircônia em uma região corroída da interface refratário-escória e o mapeamento de raios X desta região são apresentados nas figuras 4.27 e 4.28.

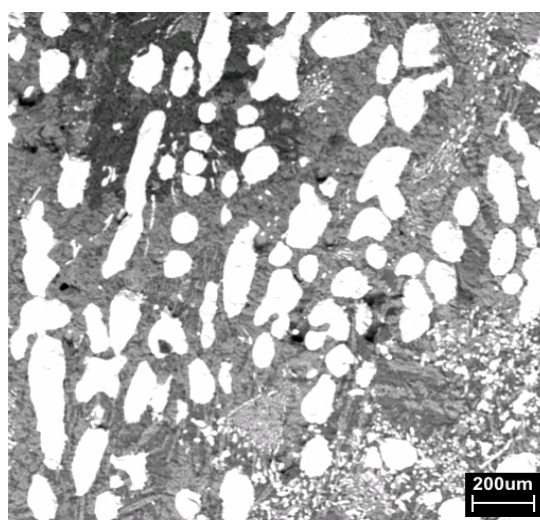


Figura 4.27 Imagem de MEV obtida por elétrons retroespalhados de um grão de mulita-zircônia em uma região corroída da interface refratário-escória após o teste de corrosão a $1500^{\circ}\text{C} \times 5\text{h}$.

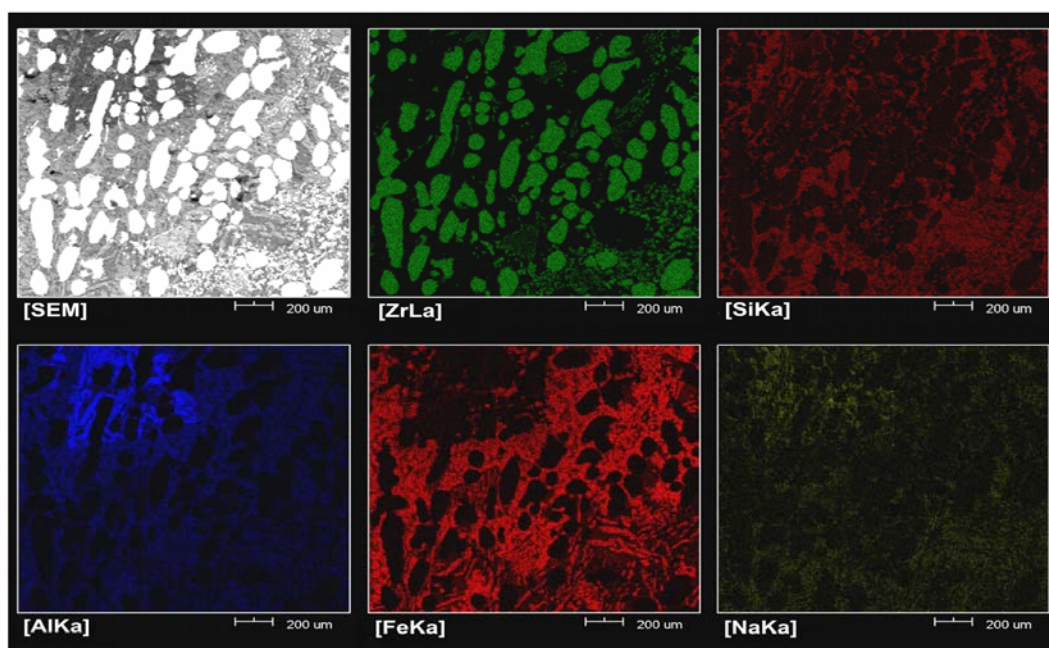


Figura 4.28 Mapeamento de raios X para os elementos Al, Zr, Fe, Na e Si de um grão de mulita-zircônia em uma região corroída da interface refratário-escória após o teste de corrosão a 1500°Cx5h.

A figura 4.28 mostra que a matriz de mulita do agregado de mulita-zircônia é fortemente atacada pelo FeO presente na escória. A descrição deste ataque pode ser feita pela análise do diagrama do sistema ternário FeO-Al₂O₃-SiO₂, apresentado na figura 4.29a.

Traçando-se uma linha entre a composição da mulita e do FeO, todos os potenciais produtos de reação entre a mulita e o FeO em condições de equilíbrio estão localizados nesta linha [15]. A partir da composição da mulita com o aumento da porcentagem de FeO a linha atravessa triângulos de compatibilidade onde ocorre a formação de uma fase líquida na interface refratário-escória para temperaturas inferiores a 1200°C, esta fase líquida dissolve a matriz de mulita do agregado promovendo o desprendimento das partículas de ZrO₂. A reação continua até que a composição global entre no triângulo de compatibilidade FeO-FeO.Al₂O₃-2FeO.SiO₂, onde a faialita (2FeO.SiO₂) observada na figura 4.25b é um dos produtos de reação e acaba se formando no resfriamento após o término do teste de escorificação.

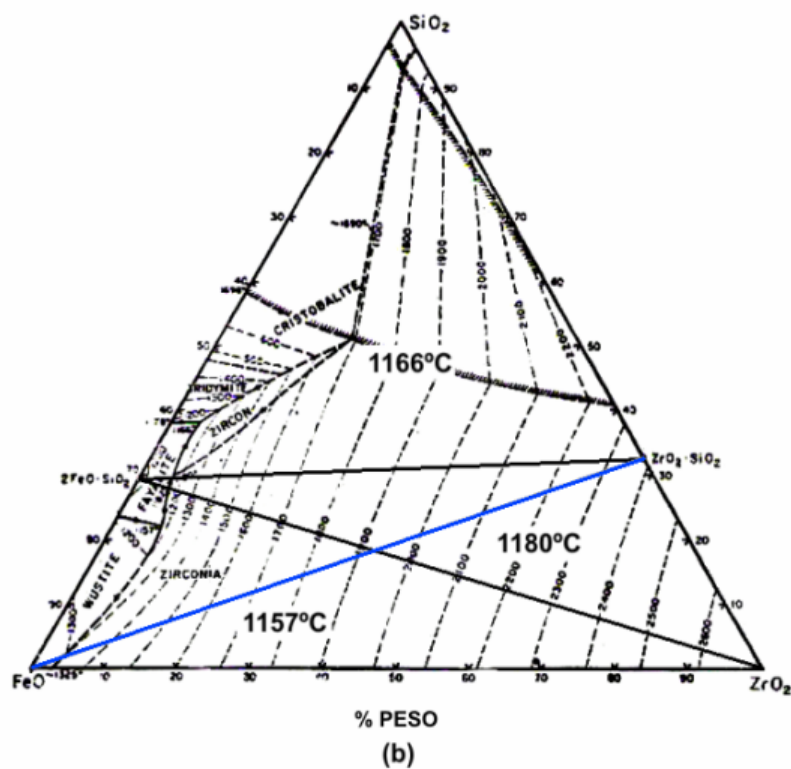
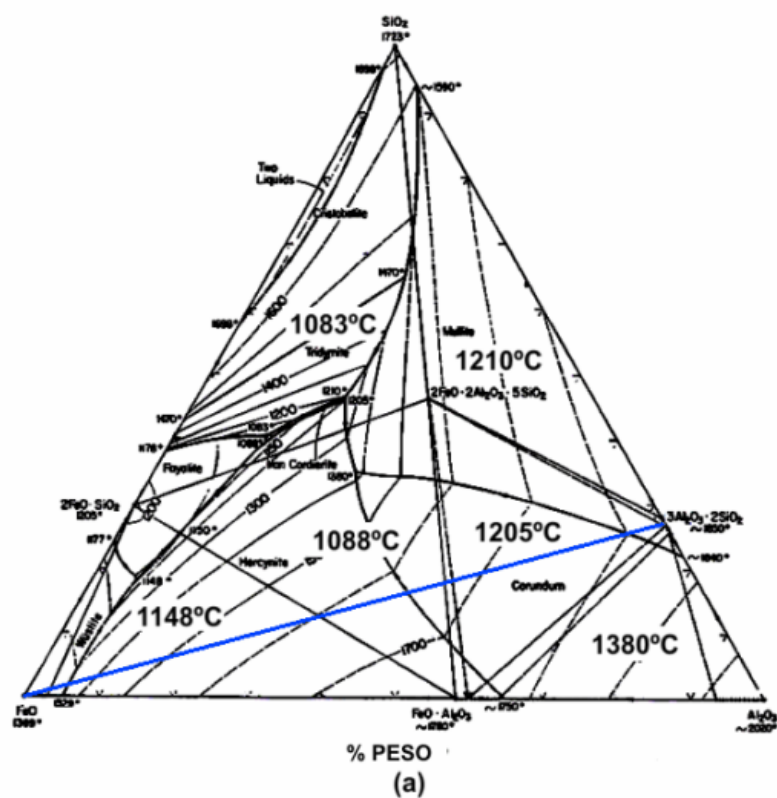


Figura 4.29 Diagrama de fases para os sistemas $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (a) e $\text{FeO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (b) [17,26].

O difratograma do concreto refratário “NC AZS” após queima a 1000°C apresentado na figura 4.30 mostra as principais fases presentes na microestrutura inicial ao teste de escorificação para este concreto.

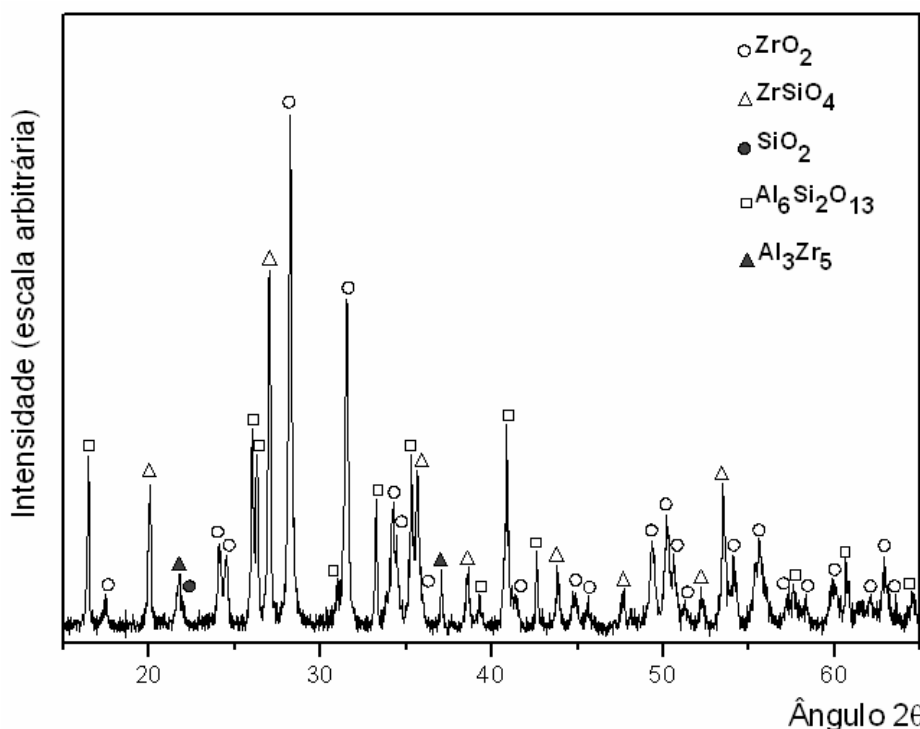


Figura 4.30 Difratograma de raios X da microestrutura inicial ao teste de ataque por escória do concreto refratário “NC AZS”.

Além de mulita e zircônia também se verifica a presença de zirconita (ZrSiO_4) na microestrutura deste refratário. Segundo o diagrama do sistema ternário $\text{FeO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ da figura 4.29b, o ataque da zirconita por FeO também leva a formação de fase líquida em baixas temperaturas (aproximadamente 1200°C) tendo a faialita como produto de reação. Na figura 4.14 o gráfico que compara a resistência ao ataque por escória dos produtos refratários avaliados mostra que para o concreto refratário “NC AZS” é observada uma grande diferença no valor de área de desgaste e infiltração para o teste realizado a 1500°Cx5h em relação ao teste a 1400°Cx5h. Isto se deve a maior viscosidade da escória para o teste realizado a 1400°C e, aliado ao desprendimento de partículas de ZrO_2 que também proporcionam um aumento da viscosidade da escória próxima a interface com o refratário, ocorre menor infiltração por

escória. Para a temperatura de 1500°C a maior porcentagem de fase líquida formada e a menor viscosidade da escória superam o efeito proporcionado pelas partículas desprendidas de ZrO_2 resultando em uma maior infiltração por escória da microestrutura do refratário.

Diferentemente dos concretos refratários a base de alumina-cromo onde a dissolução indireta de Cr_2O_3 na escória pela formação de FeCr_2O_4 na interface com o refratário contribui para reduzir a infiltração por escória, para o concreto refratário “NC AZS”, a análise por difratometria de raios X da interface refratário-escória (figuras 4.31 e 4.32) após ataque estático por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h, mostram a presença somente das próprias fases da microestrutura do refratário e o óxido de ferro presente na escória.

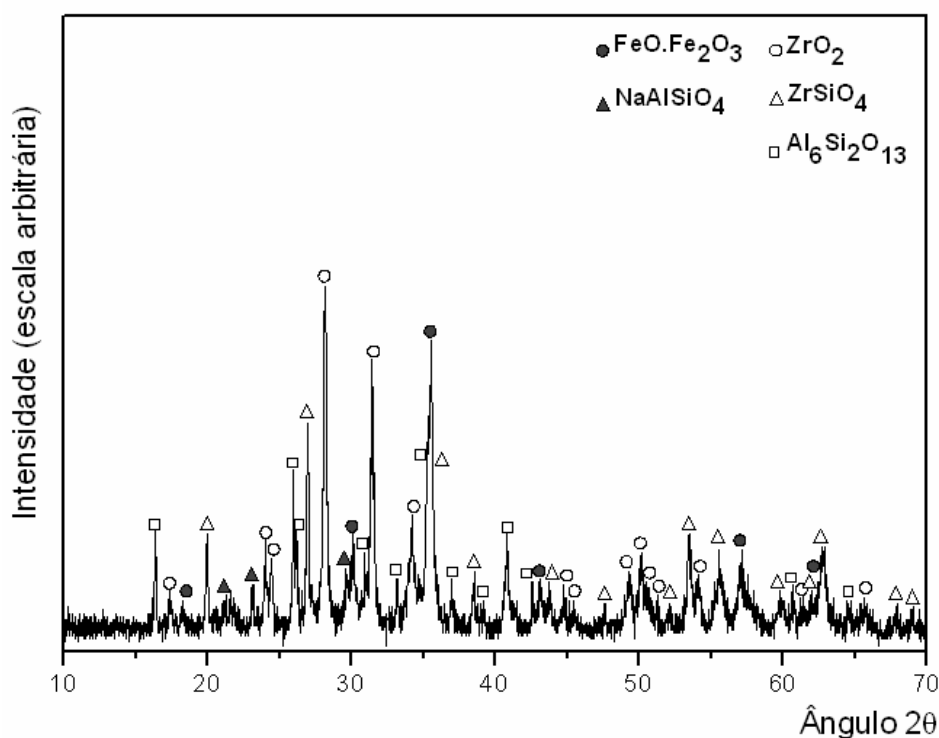


Figura 4.31 Difratoograma da interface refratário-escória do concreto refratário “NC AZS” após teste de ataque por escória a 1400°Cx5h.

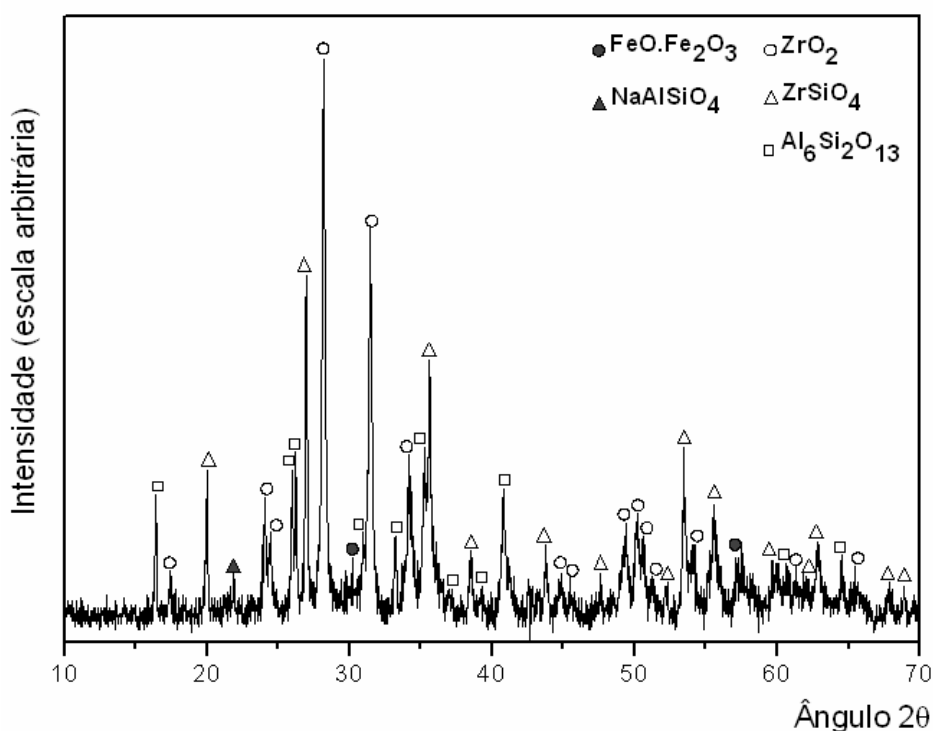


Figura 4.32 Difratoograma da interface refratário-escória do concreto refratário “NC AZS” após teste de ataque por escória a 1500°Cx5h.

Isto mostra que a corrosão devido ao ataque por escória do concreto refratário “NC AZS” ocorre pela dissolução direta dos componentes do refratário na escória e posterior formação de compostos como a hercinita (FeAl_2O_4), ver o difratograma da figura 4.26. A influência da presença do Na_2O presente na escória no processo de corrosão do concreto “NC AZS” pode ser verificada pela análise do diagrama do sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ da figura 4.33, onde o ataque da mulita por Na_2O é representado por uma linha unindo a composição da mulita e da escória para uma relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ igual a 1,27.

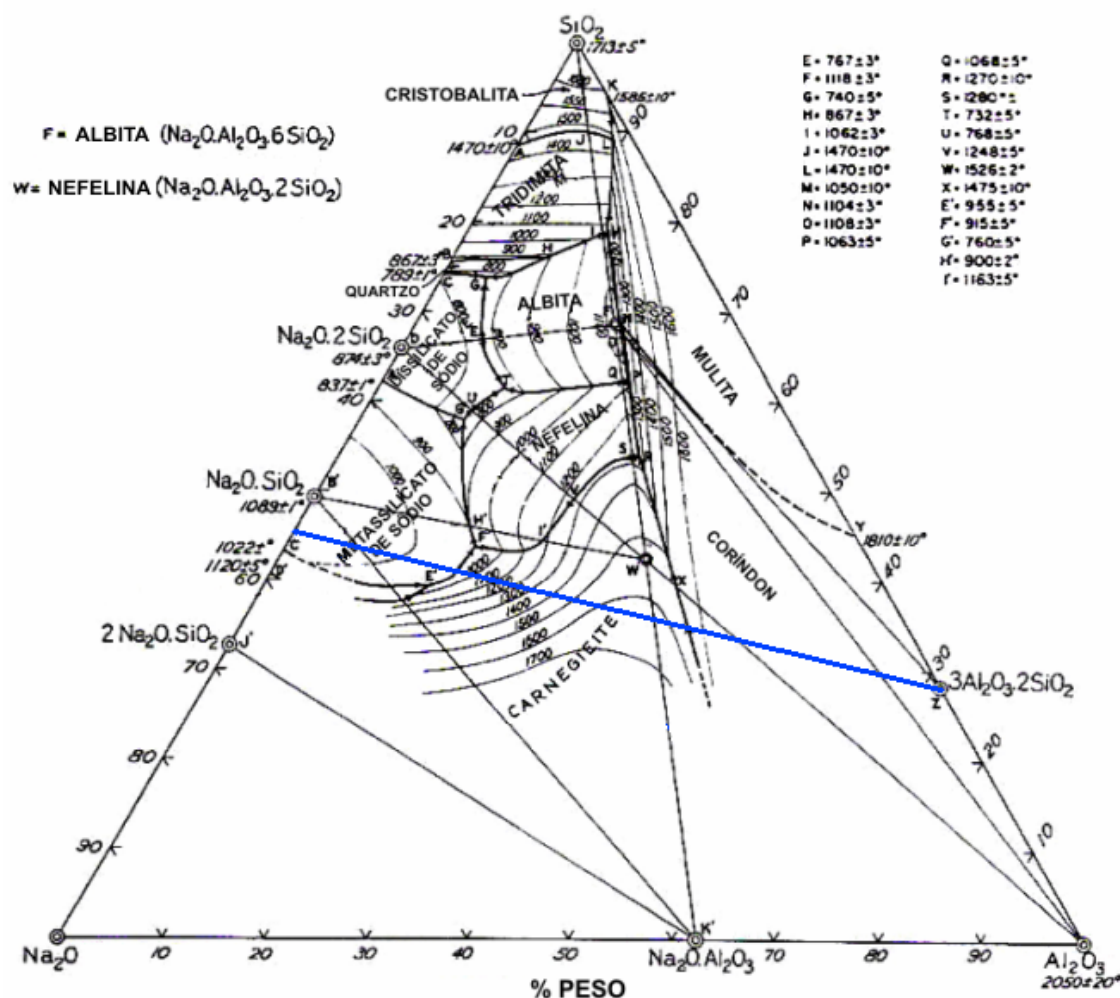


Figura 4.33 Diagrama do sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ onde o ataque da mulita por Na_2O é representado para uma relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ igual a 1,27 [25].

Os produtos de reação do ataque inicial da mulita por Na_2O encontram-se no triângulo de compatibilidade $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ onde ocorre a formação de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Embora não observada nos difratogramas da figura 4.31 e 4.32 a albita desenvolve fase líquida a partir de 1100°C e contribui para o processo de corrosão. Com o prosseguimento do processo de corrosão, os produtos de reação são deslocados para os triângulos de compatibilidade onde ocorre a formação de nefelina (NaAlSiO_4). Esta fase não apresenta baixo ponto de fusão (próximo a 1500°C), mas sua formação ocasiona um aumento de volume que pode fragilizar a microestrutura do refratário pela formação de microtrincas e assim favorecer a uma maior

infiltração por escória. Quando o último triângulo de compatibilidade ($\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$) é alcançado pela linha que une a composição da mulita e da escória, ocorre a formação de silicatos de baixo ponto de fusão como $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ e $2\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$.

4.4.3 Análise da Corrosão do Refratário Formado de Magnésia-Cromo “M1”

As figuras 4.34 e 4.35 apresentam os difratogramas de raios X da interface refratário-escória para as duas temperaturas do teste de ataque por escória para o refratário formado de magnésia-cromo “M1”.

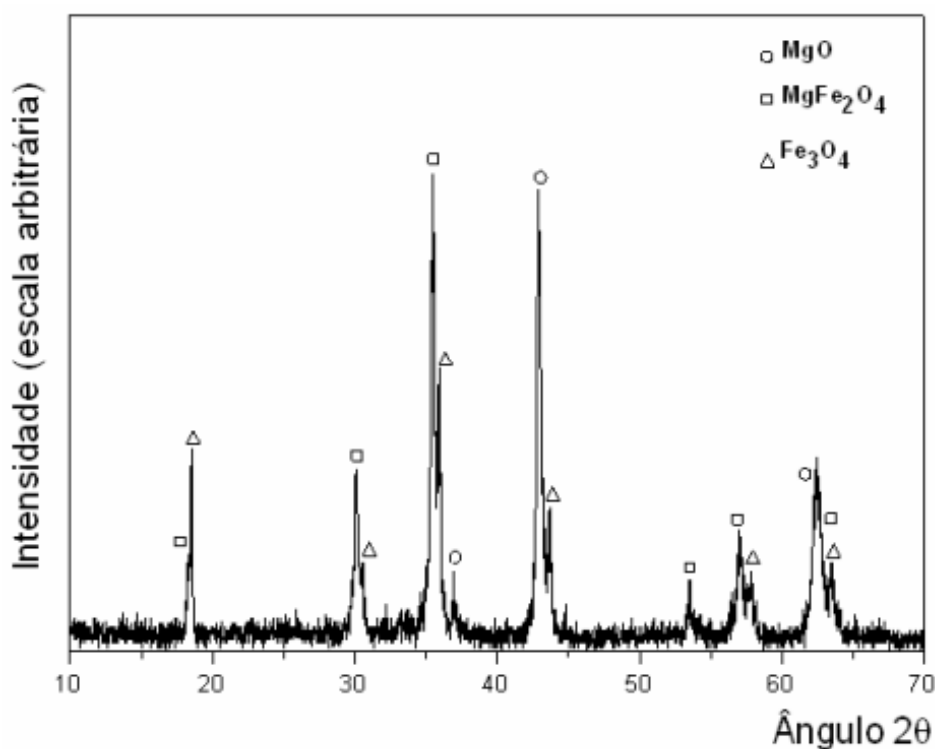


Figura 4.34 Difratoograma da interface refratário-escória do refratário formado “M1” após teste de ataque por escória a $1400^{\circ}\text{C} \times 5\text{h}$.

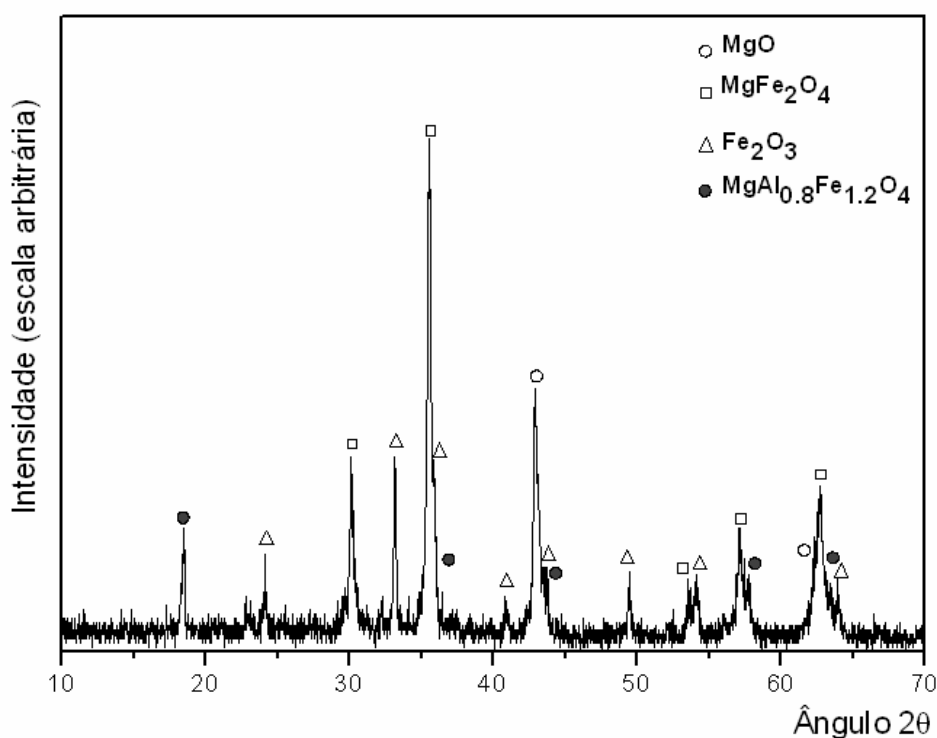


Figura 4.35 Difratoograma da interface refratário-escória do refratário formado “M1” após teste de ataque por escória a 1500°Cx5h.

A formação de magnésio-ferrita (MgFe₂O₄) para as duas temperaturas do teste de escorificação comprovam a excelente resistência do MgO à ação solvente do FeO. Analisando as imagens de MEV obtidas por elétrons retroespalhados da interface refratário-escória da figura 4.36 verifica-se que para a temperatura de 1400°C praticamente não há infiltração por escória, mas para a temperatura de 1500°C a microestrutura do refratário já começa a ser atacada pela escória.

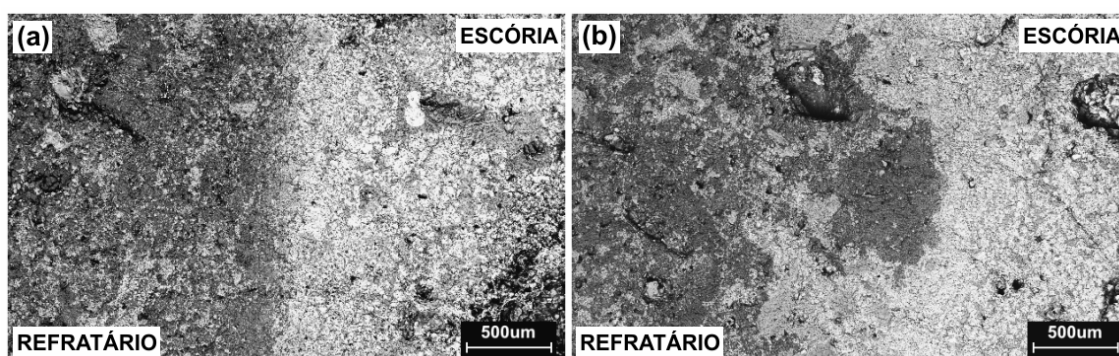


Figura 4.36 Imagens de MEV obtidas por elétrons retroespalhados da região de interface refratário-escória do refratário formado “M1” após o ataque por escória a 1400°Cx5h (a) e 1500°Cx5h (b).

As imagens de mapeamento de raios X da interface refratário-escória do produto “M1” após o teste de ataque por escória a 1400°Cx5h e 1500°Cx5h são apresentadas nas figuras 4.37 e 4.38, respectivamente.

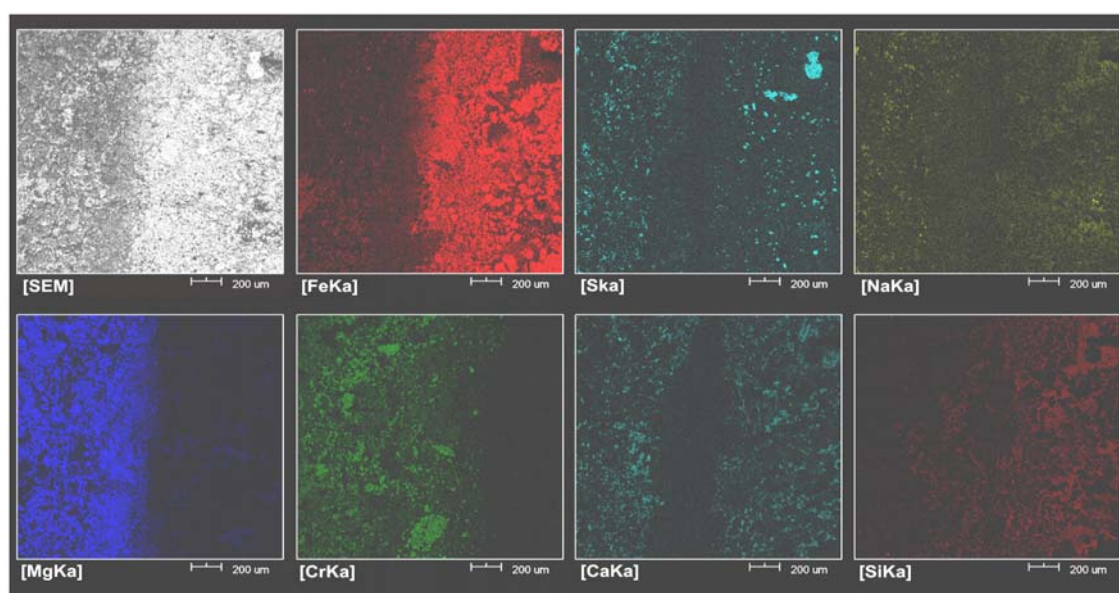


Figura 4.37 Mapeamento de raios X para os elementos Fe, S, Na, Mg, Cr, Ca e Si da região de interface refratário-escória do produto formado “M1” após o teste de ataque por escória a 1400°Cx5h.

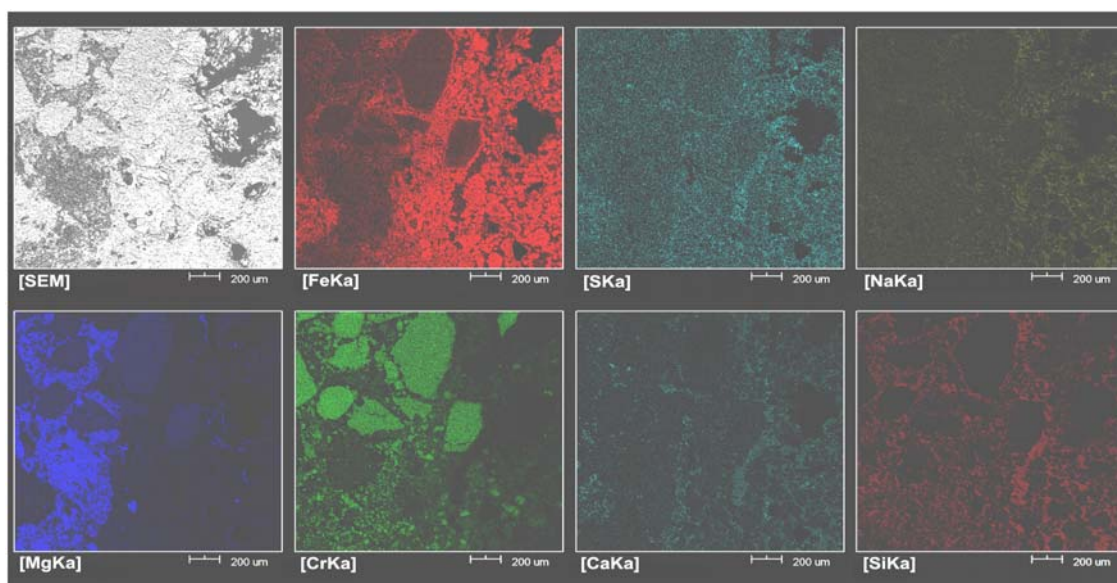


Figura 4.38 Mapeamento de raios X para os elementos Fe, S, Na, Mg, Cr, Ca e Si da região de interface refratário-escória do produto formado “M1” após o teste de ataque por escória a 1500°Cx5h.

Observa-se para a interface refratário-escória após o teste a 1500°Cx5h que o ataque da microestrutura do refratário foi devido a infiltração da matriz por FeO e SiO₂ em menor escala.

4.5 Avaliação dos Concretos Refratários “LC A(W)-K”, “NC AZS” e do Refratário “M1” ao Ensaio Dinâmico de Ataque por Escória

As figuras 4.39 a 4.41 apresentam o aspecto visual do perfil seccionado dos corpos de prova dos concretos “LC A(W)-K” e “NC AZS” e do produto formado “M1” após o ensaio dinâmico de ataque por escória.

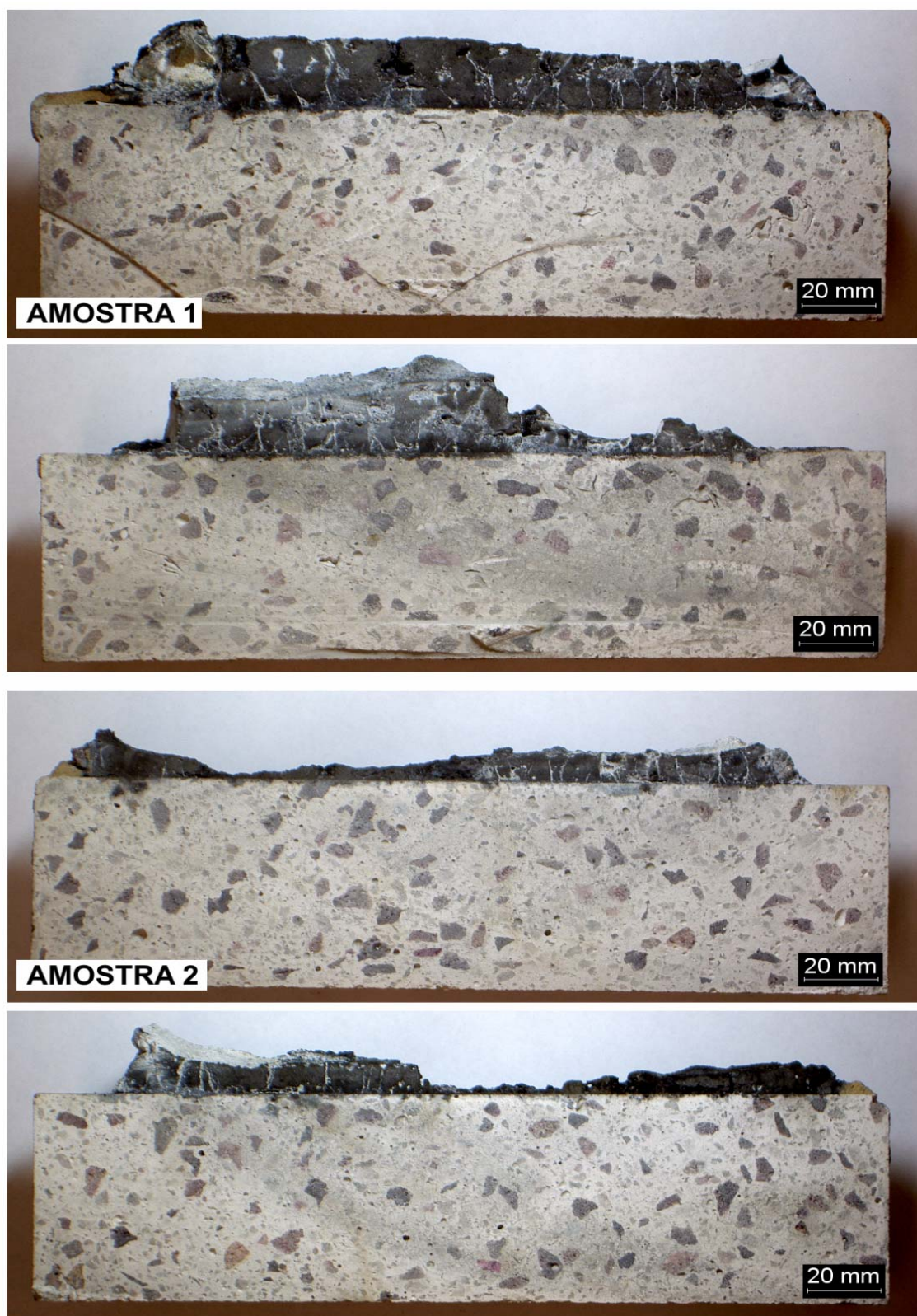


Figura 4.39 Perfil seccionado do concreto refratário “LC A(W)-K” após o ensaio dinâmico de ataque por escória.

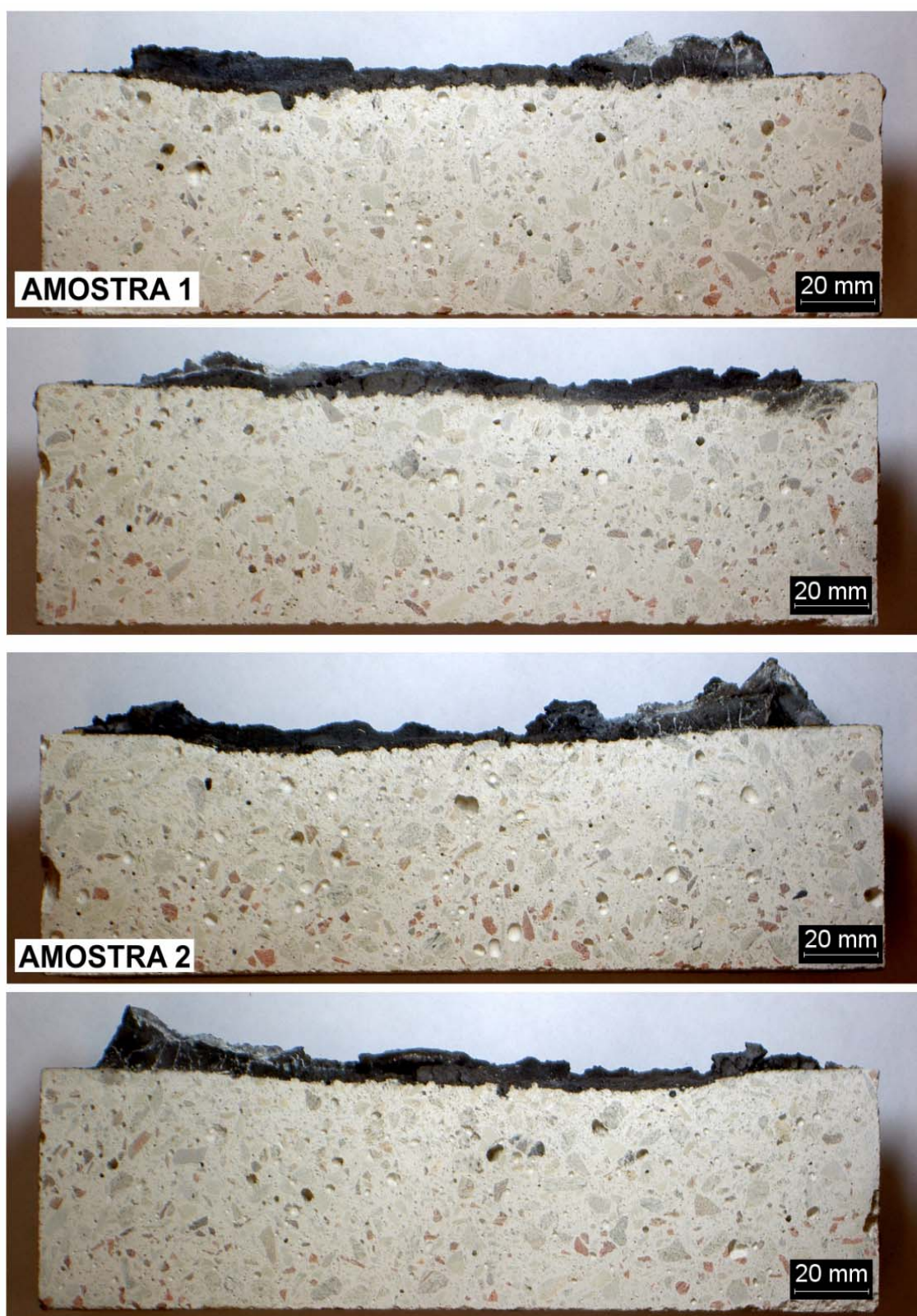


Figura 4.40 Perfil seccionado do concreto refratário “NC AZS” após o ensaio dinâmico de ataque por escória.

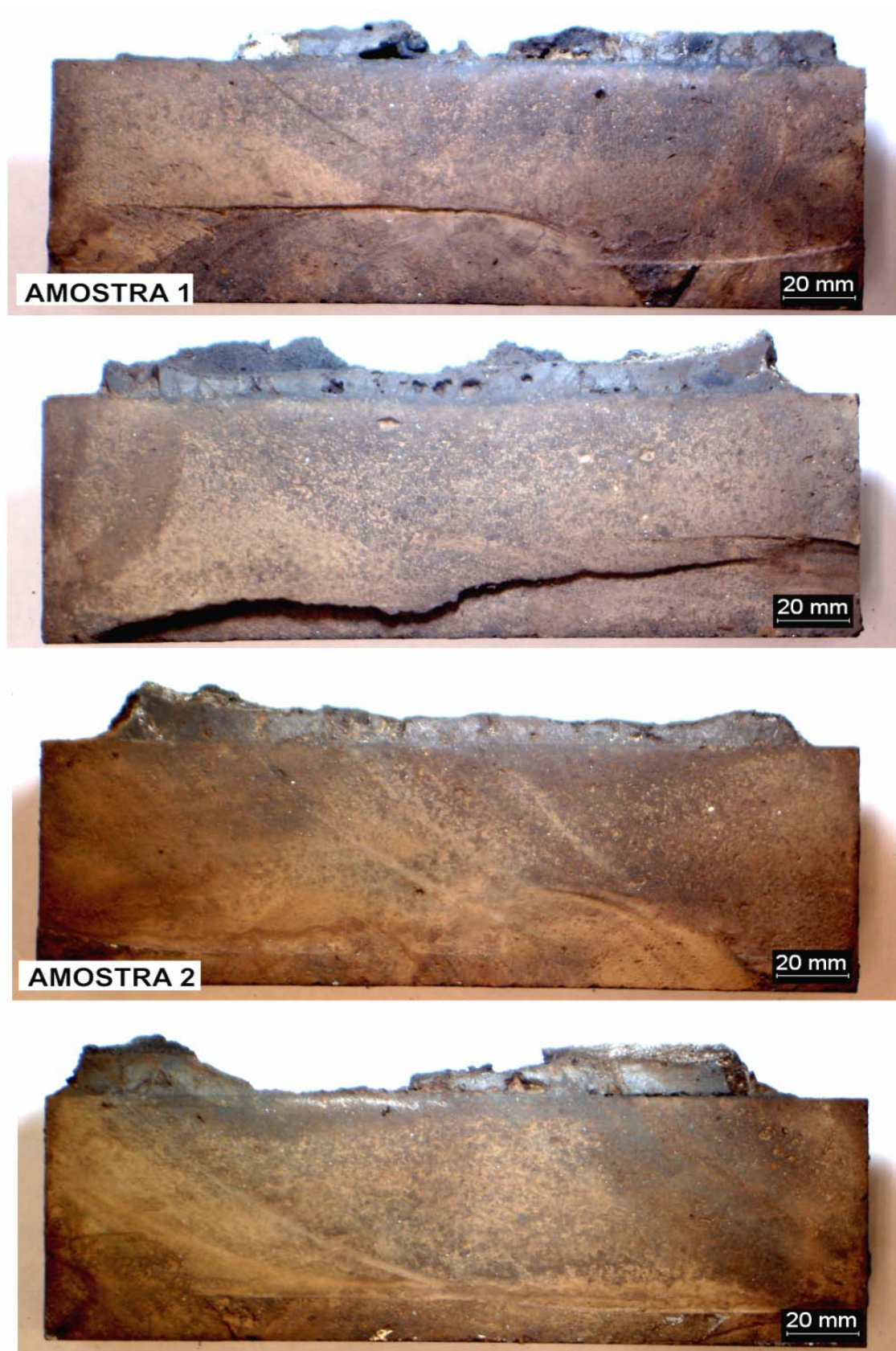


Figura 4.41 Perfil seccionado do refratário formado “M1” após o ensaio dinâmico de ataque por escória.

Os resultados de área de desgaste e infiltração são apresentados na figura 4.42.

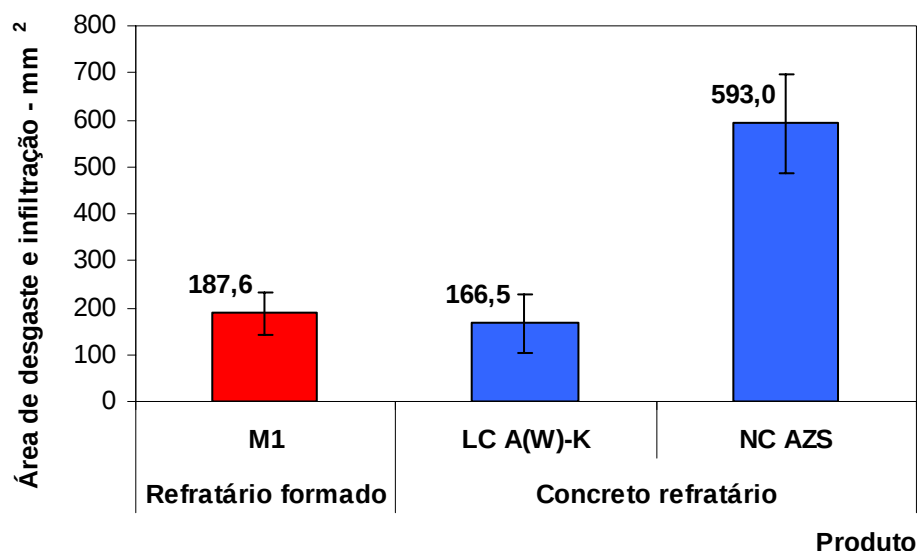


Figura 4.42 Resultados de área de desgaste e infiltração dos produtos avaliados no ensaio dinâmico de ataque por escória.

Os resultados de área de desgaste e infiltração da figura 4.42 mostram que o concreto refratário “LC A(W)-K” e o refratário formado de magnésia-cromo “M1” apresentaram praticamente o mesmo desempenho no ensaio dinâmico de ataque por escória, já o concreto “NC AZS” obteve inferior desempenho devido ao maior desgaste da região de interface com a escória.

O desempenho muito inferior apresentado pelo concreto “NC AZS” em relação aos produtos “LC A(W)-K” e “M1” foi devido ao processo de corrosão do concreto “NC AZS” ocorrer pela dissolução direta dos seus componentes na escória, aliado ao fato de que no ensaio dinâmico tem-se o efeito do movimento da escória em relação ao refratário e a constante renovação da sua composição. Estes fatores favoreceram a um processo mais ativo de corrosão para este produto.

O bom desempenho do produto “LC A(W)-K” ao ensaio dinâmico de ataque por escória mostra que ele é realmente muito promissor para o emprego em fornos rotativos de redução de chumbo secundário.

5 CONCLUSÕES

Os refratários formados de magnésia-cromo apresentaram melhor resistência ao ataque por escória em relação aos concretos refratários comerciais avaliados. No entanto, o concreto refratário de alumina-cromo de baixo teor de cimento a base de coríndon branco apresentou desempenho próximo ao dos produtos formados de magnésia-cromo, mesmo para um teor reduzido de 3% de Cr_2O_3 em relação aos refratários a base de espinélio de magnésia-cromo sinterizado, que apresentaram melhor resistência ao ataque por escória, cuja composição química apresenta em torno de 19% de Cr_2O_3 . Este resultado mostra que o emprego de concretos refratários em fornos rotativos de redução de chumbo secundário é muito promissor.

A análise da corrosão devido ao ataque por escória mostra que o principal agente causador da corrosão de produtos refratários aplicados em fornos rotativos de redução de chumbo secundário é o ataque por FeO que reage com componentes do refratário e ocasiona a formação de compostos de baixo ponto de fusão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Otimizar a composição química, matéria-prima e distribuição de empacotamento de partículas dos concretos refratários avaliados neste trabalho.

2. Desenvolver refratários que possam substituir os produtos contendo Cr_2O_3 em aplicações onde ocorre ataque por óxidos de ferro.

3. Realizar um estudo para verificar a influência da infiltração por chumbo no desgaste do revestimento refratário de fornos rotativos de redução de chumbo secundário.

4. Avaliar o emprego de concretos refratários em fornos rotativos de redução de chumbo secundário, com relação aos aspectos de instalação (técnica de aplicação).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 1 JOLLY, R.; RHIN, C. The recycling of lead–acid batteries: Production of lead and polypropilene. **Resources, Conservations and Recycling**, v. 10, p. 137 – 143, 1994.
 - 2 KIRCHER, J. Lead Recycling Technology. **Journal of Power Sources**. v.28, p. 85-91, 1989.
 - 3 CHAVEZ, F. et al. Optimizing rotary furnace smelting of battery residue. In: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 1995. **Proceedings...** 1995. p. 337-347.
 - 4 TECHNICAL guidelines on the environmental sound management of lead-acid battery waste. [S.l.: s.n.], Apr. 2001. 52 p.
 - 5 EGAN, R.C.; RAO, M.V.; LIBSCH, K.D. Rotary kiln smelting of secondary lead. In: Lead--Zinc--Tin '80, 1980, Las Vegas. **Proceedings...** Las Vegas, 1980. p. 953-973.
 - 6 KAMMER, U.; SCHENKER, G.; WIEDEN, H.D. Secondary lead smelting using a silica slag. In: EPD Congress, 1993. **Proceedings...** 1993. p. 917-926.
 - 7 SUTTIE, A. B. Lead recycling via rotary furnaces. In: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 1995. **Proceedings...** 1995. p. 329-336.
 - 8 MACHADO, I. P. **Avaliação ambiental do processo de reciclagem de chumbo**. 2002, 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Resíduos industriais e aspectos ambientais) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
 - 9 SEALEY, C. Short rotary furnace systems in the processing of battery scrap. **Metal Bulletin Monthly**. Jun. 1981.
 - 10 ROUSSEAU, M. Lead scrap processing in rotary furnaces: A review. **Conservation & Recycling**, v.10, n.2/3, p. 99-105, 1987.
 - 11 TASCHLER, T.; KÖFFEL, M. Refractories for the copper and lead industry. In: European Metallurgical Conference, 2005, Dresden. **Proceedings...** Dresden – Germany, 2005. p. 1045-1067.
 - 12 SHIMIZU, K. et al. Chrome-free brick applied to lower vessel of RH degasser. In: UNITCER CONGRESS, 2003, Osaka. **Proceedings...** Osaka – Japan, 2003. p. 118-121.

13 ZHANG, S.; LEE, W.E. Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion. **International Materials Reviews**, v.45, n.2, p. 41-58, 2000.

14 SEGADÃES, A. M. **Refractários**. 1.ed. Aveiro: Fundação João Jacinto de Magalhães, 1997. 244 p.

15 BROSANAN, D.A. Corrosion of refractories. In: DEKKER, M. (Ed.) **Refractories Handbook**. Clemson, 2004. cap. 3. p. 39-77.

16 JUSTUS, S. M. **Mecanismos de corrosão de refratários de $Al_2O_3/SiC/C$ sob ação de agente dessulfurante à base de CaO /borra de alumínio**. 1999, 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Corrosão de materiais refratários) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

17 LEE, W.E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. **International Materials Reviews**, v.44, n.3, p. 77-104, 1999.

18 POIRIER, J.; BOUCHETOU, M. L. Influence of iron oxides on corrosion of refractories used in steel making. **Refractories Applications Transactions**. v.2, n.3, p. 1-8, 2006.

19 Nelson, R. W. Refractories for lead metal industries. In: International Symposium on Primary and Secondary Lead Processing, 1989. **Proceedings...** Canada, 1989, p. 53-64.

20 BRAY, D.J. Toxicity of chromium compounds formed in refractories. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 64, n.7, p. 1012-1016, 1985.

21 KORGUL, P.; WILSON, D.R.; LEE, W.E. Microstructural analysis of corroded alumina-spinel castable refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, v.17, p. 77-84, 1997.

22 YANG, H-Y.; CHAN, C. F. Corrosion resistance and microstructure of high-alumina refractories, based on the rotary slag test. **Journal of the American Ceramic Society**. v.73, n.4, p. 1074-1077, 1990.

23 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9641: Materiais refratários densos – Determinação do ataque por escória pelo método estático, Rio de Janeiro, 1995.

24 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8830: Material refratário – Determinação do ataque por escória pelo método dinâmico – Método de ensaio, Rio de Janeiro, 1985.

25 SCHAIRER, J.F. Melting relations of the common rock-forming oxides. **Journal of the American Ceramic Society**. v.40, n.7, p. 215-235, 1957.

26 T.S. JONES, S. KIMURA, A. MUAN, Phase relations in the system FeO-Fe₂O₃-ZrO₂-SiO₂. *Journal of the American Ceramic Society* 50 (3) (1967) 137-142.

APÊNDICE A

PROCESSO DE REDUÇÃO DE CHUMBO SECUNDÁRIO DA EMPRESA TAMARANA METAIS

1 CARACTERÍSTICAS E PARÂMETROS DE PROCESSO

A Tamarana Metais é uma empresa que realiza a reciclagem de chumbo, sendo que 60% do chumbo processado é proveniente da sucata de baterias automotivas e a produção mensal de chumbo secundário é de aproximadamente 1500 toneladas. A empresa possui fornos rotativos que apresentam porta de alimentação da carga na parte frontal do forno e queimador e exaustão dos gases de combustão na parte posterior do forno como mostram as figuras 1.1 e 1.2.



Figura 1.1 Visualização da porta de alimentação na parte frontal do forno rotativo.



Figura 1.2 Lateral do forno rotativo. Detalhe mostrando o sistema de exaustão dos gases de combustão na traseira do forno.

A carga dos fornos é composta pela sucata de bateria e adições de carvão, ferro e barrilha (Na_2CO_3) que são processados a uma temperatura na faixa de 1000 a 1400°C por um tempo de 5 a 6 horas. A retirada da escória e do chumbo líquido é feita por drenagem pela dianteira do forno, como é mostrado na figura 1.3.



Figura 1.3 Vazamento de escória.

A escória recolhida em cadinhos é resfriada até a temperatura ambiente, desenformada e armazenada para posterior envio a um aterro para resíduos Classe I. Existe uma variação da composição da escória, porque o proporcionamento da carga de sucata depende tipo de produto exigido pelo cliente. Portanto, de acordo com a programação de produção da empresa, um mesmo forno pode trabalhar somente com sucatas de baterias automotivas como com outros tipos de sucata.

Ainda com relação aos fornos, o revestimento refratário empregado na camada de desgaste é composto por produtos formados a base de magnésia-cromo e as regiões de maior desgaste são as partes frontal e traseira do forno, devido ao fato da abertura da tampa para carga e descarga do forno e também pela maior solicitação mecânica desta região devido ao contato da sucata sólida com o refratário durante a operação de carregamento do forno.

2 MANUTENÇÃO E VIDA ÚTIL DO REVESTIMENTO REFRACTÁRIO

Através de dados do histórico de manutenção da empresa foi possível conduzir uma análise para a estimativa da vida útil do revestimento refratário, com base nos índices de produção. A figura 2.1 apresenta a distribuição dos valores de produção alcançados até a parada do forno para a realização de algum tipo de intervenção no revestimento refratário da camada de desgaste.

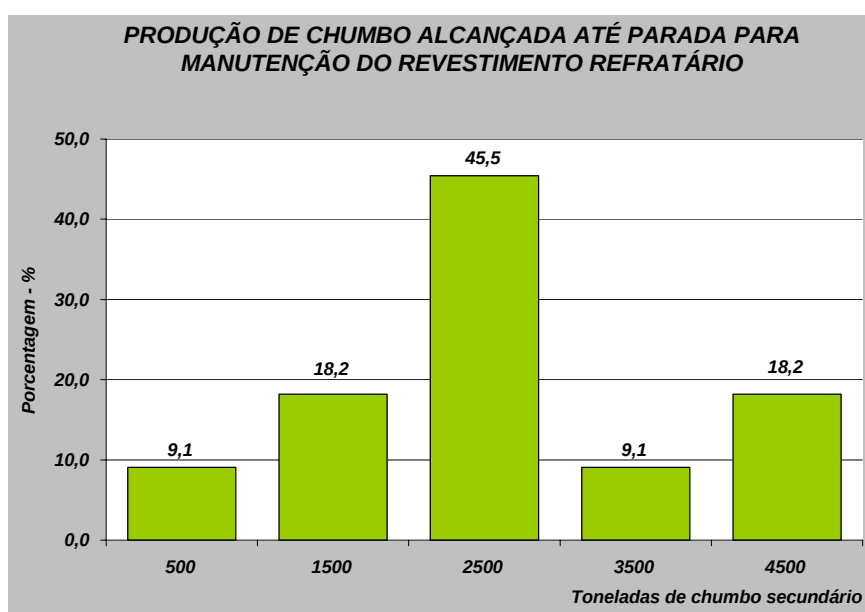


Figura 2.1 Distribuição dos índices de produção de chumbo alcançados até a parada do forno para intervenção no revestimento refratário.

A produção mensal de chumbo secundário da Tamarana Metais é de aproximadamente 1500 toneladas e com base nos dados de produção da figura 2.1 (média: 2750,7 / desvio padrão: 1089,6 / cv: 39,6%) verificamos que a probabilidade do revestimento refratário em garantir uma produção superior a 4500 toneladas sem a necessidade de paradas para a manutenção do revestimento refratário é de apenas 5,4%. Ou seja, podemos afirmar com 94,6% de confiança que o revestimento refratário da camada de desgaste não consegue resistir a um período superior a três meses em operação.

APÊNDICE B

ANÁLISE POST MORTEM DE UM REFRAATÁRIO DE MAGNÉSIA-CROMO FORNECIDO PELA EMPRESA TAMARANA METAIS

A figura 1 apresenta o aspecto visual de um refratário de magnésia-cromo do tipo “M2” após utilização em um forno rotativo de redução de chumbo secundário da Empresa Tamarana Metais.



Figura 1 Aspecto visual do refratário formado de magnésia-cromo “M2” após utilização em forno rotativo de redução de chumbo secundário.

Claramente se verifica a presença de fissuras paralelas à face quente do refratário, indicando que o desgaste do revestimento ocorreu por termoclase estrutural. Este tipo de falha ocorre devido a mudanças da microestrutura na camada superficial do refratário, por diminuição da porosidade ou por reação com sólidos ou líquidos em contato, deste modo as propriedades desta camada diferem profundamente do restante inalterado do refratário. Nestas condições uma flutuação de temperatura, pela parada e retomada do forno, provocará o destacamento desta camada.

A figura 2a mostra o perfil seccionado de uma amostra retirada do refratário onde as regiões de interface refratário-escória e de infiltração foram analisadas por MEV/EDS. As imagens de MEV obtidas por elétrons

retroespalhados destas regiões são apresentadas nas figuras 2b e 2c, respectivamente.

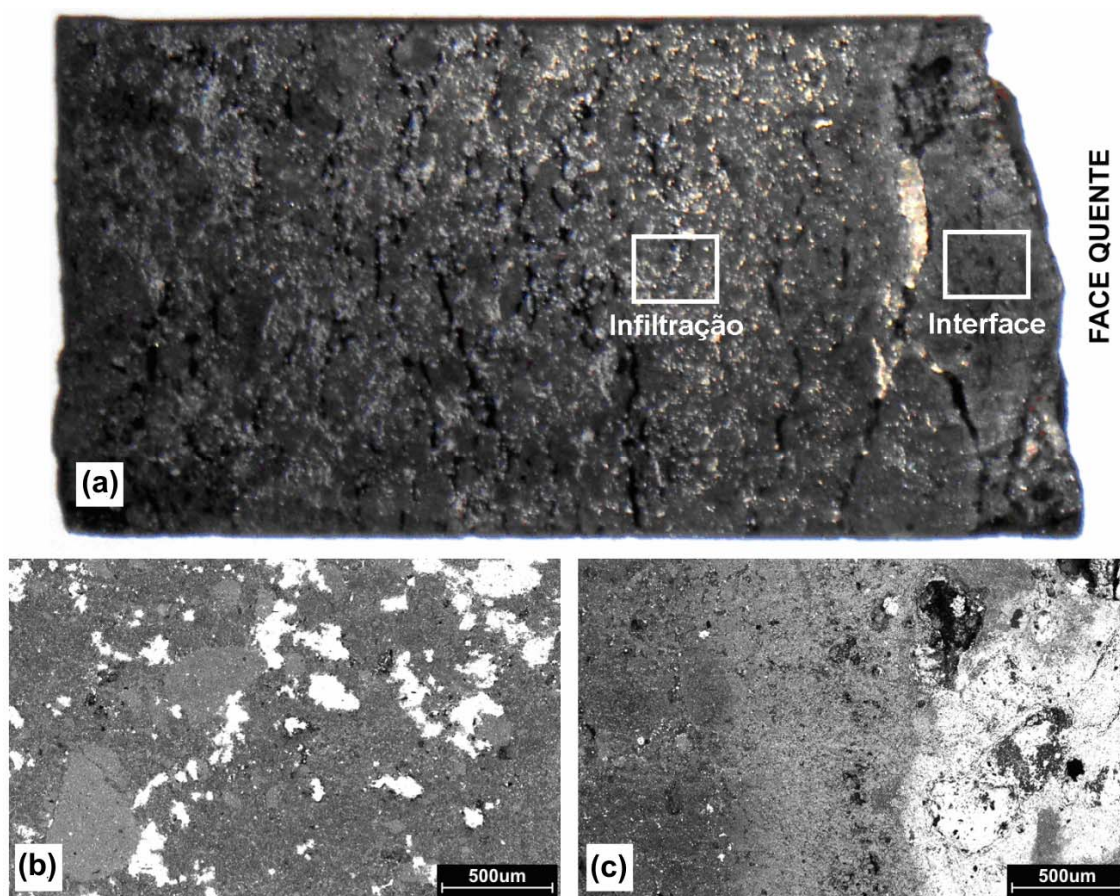


Figura 2 Perfil seccionado da amostra de refratário (a), região de interface refratário-escória (b) e região de infiltração (c).

Verifica-se pelas figuras 2b e 2c a presença de uma fase (em cinza claro) na região de interface que penetra a microestrutura do refratário. A densificação resultante da infiltração por esta fase é que levou a falha do revestimento por termoclase estrutural. Os resultados da análise química semiquantitativa obtida por EDS das regiões de interface refratário-escória (figura 2b) e de infiltração (figura 2c) são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 Análise química semiquantitativa obtida por EDS da região infiltrada e de interface da amostra de refratário “M2” após utilização em forno rotativo de redução de chumbo secundário.

Composição química - % massa		
Componente	Região infiltrada	Região de interface
Na ₂ O	5,55	6,16
MgO	25,11	19,93
Al ₂ O ₃	2,72	1,90
SiO ₂	3,72	7,02
CaO	3,17	0,54
Cr ₂ O ₃	4,76	2,58
FeO	4,81	17,52
PbO	50,16	44,35

A elevada porcentagem de PbO (tabela 1) na região infiltrada indica que ocorreu forte infiltração por chumbo da microestrutura do refratário. Segundo a análise por difratometria de raios X apresentada na figura 3, o chumbo infiltrado apresenta-se presente na forma metálica e/ou de sulfeto, que são componentes presentes no banho do forno durante o processo de redução da sucata de bateria.

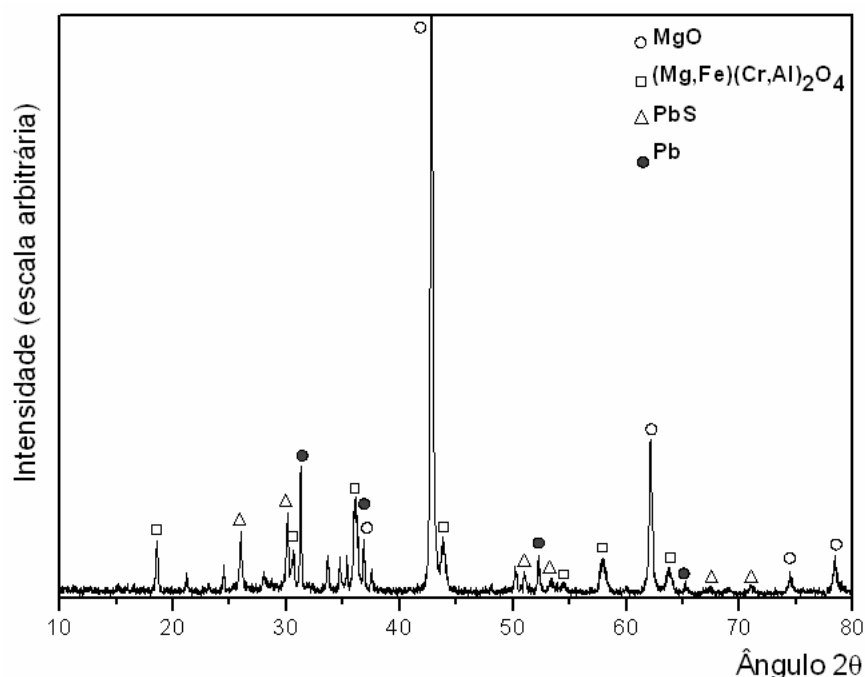


Figura 3 Difratograma de raios X da região infiltrada da amostra de refratário “M2” utilizado na análise post mortem.

As figuras 4 e 5 apresentam o mapeamento de raios X das regiões de interface refratário-escória e de infiltração, respectivamente.

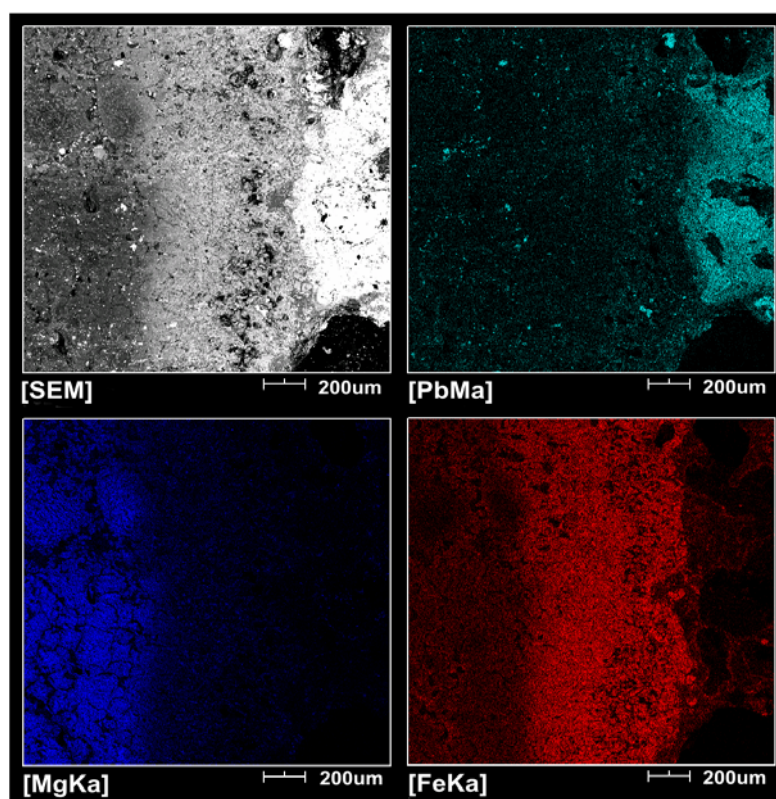


Figura 4 Mapeamento de raios X para os elementos Pb, Mg e Fe da região de interface refratário-escória do refratário “M2” utilizado na análise post mortem.

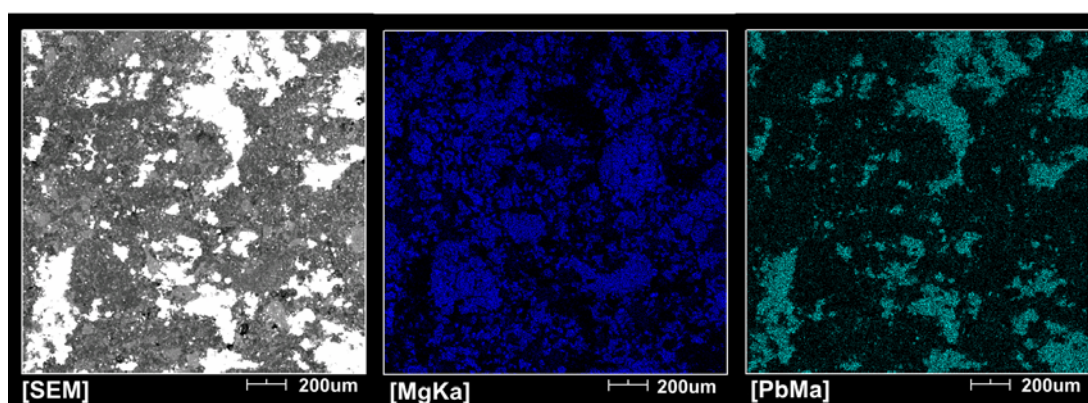


Figura 5 Mapeamento de raios X para os elementos Pb, Mg e Fe da região infiltrada do refratário “M2” utilizado na análise post mortem.

Observando as imagens de mapeamentos de raios X das figuras 4 e 5 verifica-se que ocorre pequena infiltração por (Fe) na interface refratário-escória e forte infiltração por chumbo da microestrutura do refratário, respectivamente. Deste modo, a ocorrência de termoclase estrutural devido principalmente à infiltração por chumbo apresenta grande influência no desgaste de refratários aplicados em fornos rotativos de redução de chumbo secundário.

APÊNDICE C



**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CONCRETOS REFRACTÁRIOS AO
ATAQUE POR ESCÓRIA DE REDUÇÃO DE CHUMBO SECUNDÁRIO EM
FORNO ROTATIVO**

E. Prestes (1), A.S.A. Chinelatto (1), W.S. Resende (2)
Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação – Av. Carlos Cavalcanti,
4748, Campus Universitário de Uvaranas, Ponta Grossa, PR, 84030-900.
epres@uol.com.br

(1) Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

(2) Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários - IBAR

RESUMO

O revestimento refratário de fornos rotativos de redução de chumbo secundário é geralmente composto por produtos formados a base de magnésia-cromo e o uso de concretos refratários é praticamente inexistente. Por isso, no sentido de verificar o emprego de concretos refratários e apresentar alternativas aos produtos que contém Cr_2O_3 , foram avaliados seis concretos refratários comerciais através do ensaio de ataque por escória pelo método estático. Utilizaram-se três concretos sem cimento a base de mulita eletrofundida, alumina-zircônia-sílica e alumina-espinélio (matriz) e um de baixo teor de cimento a base de alumina-espinélio (agregado). Dois concretos de baixo teor de cimento a base de alumina-cromo foram testados para comparação. Os resultados do teste de ataque por escória mostraram que o concreto mais promissor para emprego em fornos rotativos de redução de chumbo secundário foi o sem cimento a base de alumina-zircônia-sílica, sendo o único produto a superar o desempenho dos concretos contendo Cr_2O_3 .

Palavras-chave: chumbo secundário, forno rotativo, concretos refratários.



INTRODUÇÃO

O chumbo secundário é obtido principalmente a partir da reciclagem de baterias automotivas e no processo de fusão e redução da sucata metálica de chumbo são empregados fornos rotativos do tipo “Short Rotary Furnace” ^(1,2,3). A sucata metálica de chumbo é composta por chumbo metálico, óxidos e sulfato de chumbo e para que ocorra a redução a chumbo metálico são utilizados carbono e ferro como agentes redutores e carbonato de sódio como fluxo. O processo de redução ocorre em temperaturas próximas a 1000°C e a escória gerada apresenta elevada porcentagem de óxido de ferro ⁽⁴⁾.

O revestimento refratário dos fornos rotativos de redução de chumbo secundário é geralmente composto por produtos formados a base de magnésia-cromo e o emprego de concretos refratários é praticamente inexistente ⁽⁵⁾. A utilização de refratários que contém Cr_2O_3 pode causar problemas ambientais devido a natureza cancerígena do Cr^{6+} solúvel em água que pode ser formado em serviço ⁽⁶⁾. Em alguns fornos rotativos utilizados para tratamento de resíduos já se aplicam concretos refratários no revestimento de trabalho e os produtos principalmente utilizados são a base de alumina-cromo. Neste caso uma alternativa apresentada para substituição dos produtos contendo Cr_2O_3 foi o desenvolvimento de um concreto a base de $\text{MgO-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ⁽⁷⁾.

Por isso, com o propósito de verificar o emprego de concretos refratários em fornos rotativos de redução de chumbo secundário e apresentar alternativas aos refratários que contém Cr_2O_3 , este trabalho apresenta uma avaliação de concretos refratários comerciais através do ensaio de ataque por escória pelo método estático.

MATERIAIS E MÉTODOS

A tabela 1 apresenta a análise química semiquantitativa feita por espectrometria de fluorescência de raios X da amostra de escória de redução



de chumbo secundário em forno rotativo, utilizada para a realização dos ensaios de ataque por escória.

Tabela 1. Análise química da escória.

Componente	FeO	SO ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	PbO	Outros
Porcentagem (%)	51,9	15,9	13,2	10,4	2,09	1,96	1,56	2,99

Pode-se verificar que o Na₂O, proveniente da utilização de carbonato de sódio no processo de redução, limita o emprego de produtos contendo carbeto de silício devido a oxidação e formação de SiO₂ e que a presença de SO₃ na escória faz com que somente concretos de ultra-baixo e zero teor de cimento sejam selecionados já que a formação de CaSO₄, devido a reação com CaO, resulta em aumento de volume, levando a formação de trincas na microestrutura do refratário. A utilização de matérias primas de elevada pureza também é importante já que a presença de sílica livre na matriz dos concretos pode levar a formação de compostos de baixo ponto de fusão, pela reação com FeO, Na₂O e PbO presentes na escória ^(5,8). A partir desta análise foram selecionados seis concretos refratários comerciais, sendo três sem cimento a base de mulita eletrofundida, alumina-zircônia-sílica (grão eletrofundido) e alumina-espinélio (contendo espinélio na matriz) e um concreto de baixo teor de cimento a base de alumina-espinélio (espinélio como agregado). Dois concretos de baixo teor de cimento a base de alumina-cromo (coríndon marrom) e alumina-cromo (coríndon branco) foram selecionados e testados para comparação. A tabela 2 apresenta a análise química e a tabela 3 as propriedades físicas dos concretos refratários selecionados.



Tabela 2. Análise química dos concretos refratários.

Produtos		Análise química (%)							
Descrição	Identificação	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiC	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO
Concreto sem cimento a base de mulita eletrofundida.	NC A ₃ S ₂	-	63,0	28,0	-	8,0	0,1	-	-
Concreto sem cimento a base de alumina-zircônia-sílica (grão eletrofundido).	NC AZS	-	36,0	25,0	-	38,0	0,2	-	-
Concreto sem cimento a base de alumina-espinélio.	NC A-MA	12,6	86,9	0,1	-	-	0,1	-	0,3
Concreto de baixo teor de cimento a base de alumina-espinélio.	LC A-MA	5,8	91,0	0,2	-	-	0,1	-	2,4
Concreto de baixo teor de cimento a base de alumina (marrom)-cromo.	LC A(B)-K	-	81,0	12,0	-	-	1,0	3,5	1,0
Concreto de baixo teor de cimento a base de alumina (branca)-cromo.	LC A(W)-K	-	92,0	3,5	-	-	0,3	3,0	2,0

Tabela 3. Propriedades físicas dos concretos refratários.

Produto / Identificação	M.E.A. (g/cm ³)		R.C.T.A. (MPa)		T.M.U. (°C)
	110°Cx24h	1000°Cx5h	110°Cx24h	1000°Cx5h	
LC A(B)-K	2,65	2,65	65,0	60,0	1650
LC A(W)-K	2,95	2,95*	39,2	49,0*	1700
LC A-MA	3,00	3,03	35,0	98,0	1800
NC A ₃ S ₂	2,70	2,55	5,0	40,0	1600
NC AZS	3,28	3,28	60,0	120,0	1700
NC A-MA	2,89	2,93	9,93	32,2	1800

Nota: M.E.A.= Massa Específica Aparente; R.C.T.A.= Resistência a Compressão à Temperatura Ambiente; T.M.U.= Temperatura Máxima de Uso.

* (815°C/5h).

Os concretos foram preparados através de mistura em misturador planetário, seguindo os critérios (porcentagem de água e tempo de mistura) definidos pela folha de dados técnicos de cada produto, fornecida pelo fabricante. Os corpos de prova para realização de testes de ataque por escória pelo método estático foram moldados em uma mesa vibratória utilizando formas metálicas. A cura seguiu-se por 24 horas em ambiente de laboratório com temperatura na faixa de 24 a 27°C e umidade relativa superior a 60%, a secagem foi realizada em estufa à temperatura de 110°C por 24 horas e, em seguida, os corpos de prova foram queimados a 1000°C por 5 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

Foram realizados ensaios de ataque por escória pelo método estático na temperatura de 1400°C. Cada corpo de prova foi preenchido com 170 gramas de escória e aquecido até a temperatura de teste a uma taxa de 2°C/min onde permaneceu por 5 horas. Após a realização do teste, os corpos de prova foram seccionados e o perfil de infiltração foi fotografado. O resultado do ensaio foi expresso em termos da profundidade e da área de infiltração por escória, empregando-se o software de análise de imagem “Image-Pro Plus 5.1”. A figura 1 mostra a seqüência de operações para obtenção da profundidade e da área de infiltração, sendo: (A) foto do perfil seccionado do corpo de prova e medição da profundidade de infiltração, (B) aumento do contraste e sobreposição de um quadrado representando as dimensões iniciais do cadinho do corpo de prova e (C) delineamento e contagem da área.

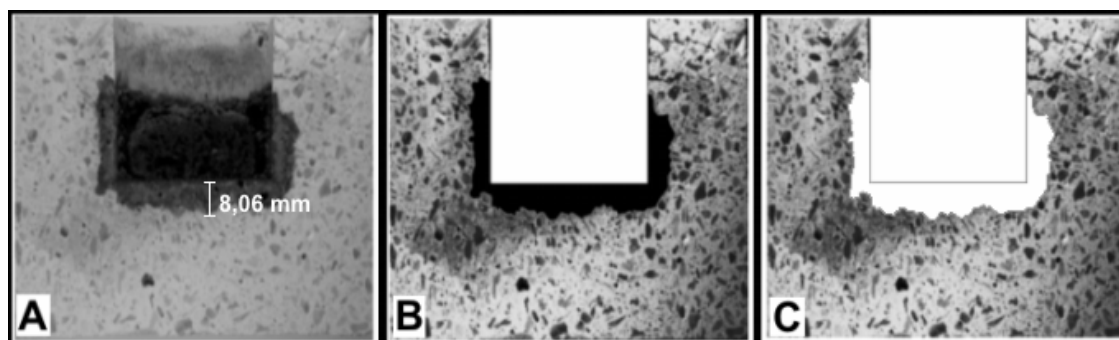


Figura 1. Determinação da profundidade e da área de infiltração por escória.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 apresenta o aspecto visual do perfil seccionado dos corpos de prova dos concretos após o ensaio de ataque por escória a 1400°C por 5h.

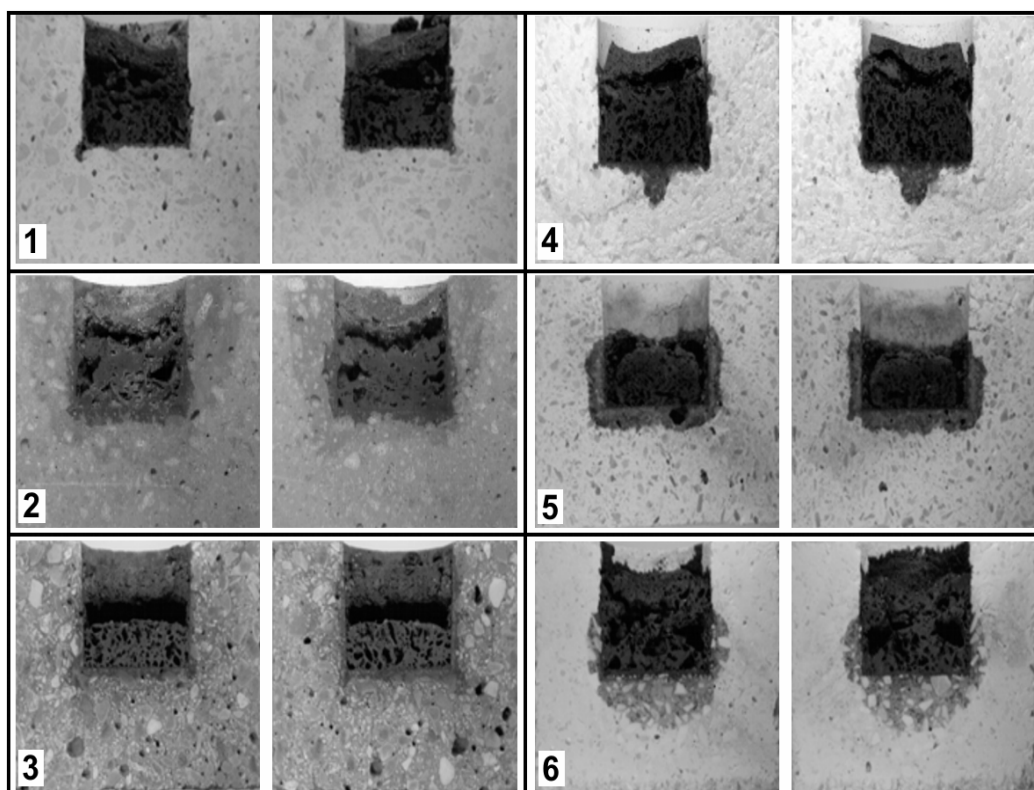


Figura 2. Perfil seccionado dos corpos de prova após ataque por escória a 1400°C por 5h, sendo: (1) NC AZS, (2) LC A(W)-K, (3) LC A(B)-K, (4) NC A-MA, (5) NC A₃S₂ e (6) LC A-MA.

A tabela 4 apresenta os resultados de profundidade e área de infiltração dos concretos submetidos ao ataque por escória.

Tabela 4. Resultados de profundidade e área de infiltração.

Produto / Identificação	Profundidade de infiltração – mm			Área de infiltração - mm ²		
	Lado 1	Lado 2	Média	Lado 1	Lado 2	Média
NC AZS	5,48	2,26	3,87	146,2	161,2	153,7
LC A(W)-K	6,90	5,83	6,37	352,2	376,2	364,2
LC A(B)-K	6,88	7,85	7,37	417,4	363,3	390,4
NC A ₃ S ₂	8,49	8,06	8,28	673,9	650,9	662,4
LC A-MA	10,20	9,35	9,78	828,4	858,8	843,6
NC A-MA	11,20	11,70	11,45	273,8	305,5	289,7

Para uma melhor avaliação do desempenho dos concretos ao ataque por escória, os resultados de profundidade e área de infiltração foram confrontados, conforme mostra a figura 3.

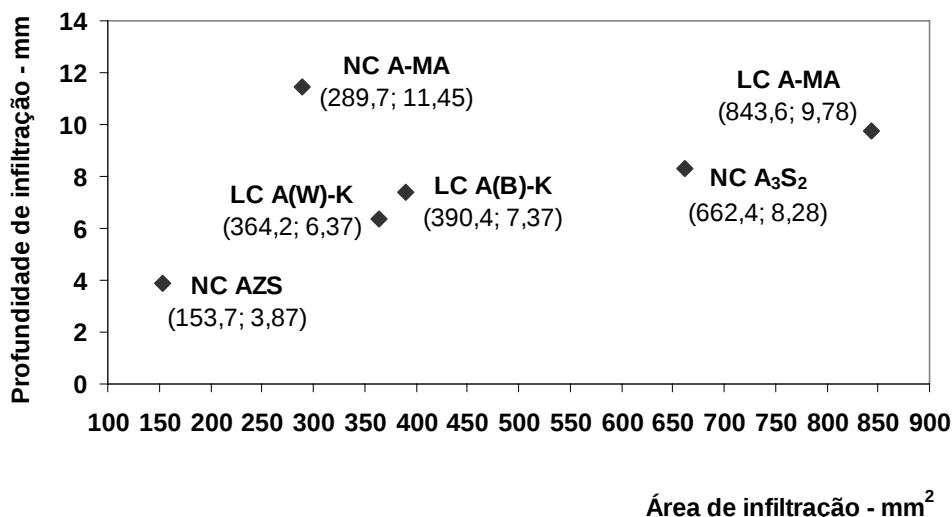


Figura 3. Comparação dos resultados de área e profundidade de infiltração.

Observa-se pela figura 3, que o produto sem cimento a base de grão eletrofundido de alumina-zircônia-sílica, “NC AZS”, apresentou melhor resistência à infiltração por escória, sendo o único a superar o desempenho dos concretos contendo Cr_2O_3 . Para os dois concretos contendo espinélio, “NC A-MA” e “LC A-MA”, verifica-se que a adição de espinélio na matriz melhora a resistência a infiltração por escória, mas o produto “NC A-MA” apresentou uma infiltração preferencial na parte central do corpo de prova, o que pode ser em função de um aumento de porosidade localizada ou um problema de segregação devido a uma distribuição granulométrica inadequada.

Outro aspecto a ser observado é com relação a importância da utilização de matérias primas de maior pureza, o que pode ser verificado nos dois concretos de alumina-cromo testados, onde o produto “LC A(W)-K” a base de coríndon branco apresentou melhor desempenho, em razão do menor teor de SiO_2 .



CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que, em relação ao ataque por escória, é possível o emprego de concretos refratários em fornos rotativos de redução de chumbo secundário. O produto mais promissor foi um concreto refratário sem cimento a base de grão eletrofundido de alumina-zircônia-sílica que além de apresentar um desempenho superior aos concretos a base de alumina-cromo, por ser um produto sem Cr_2O_3 em sua composição, evita problemas com relação a formação de Cr^{6+} em serviço.

AGRADECIMENTOS

As Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários – Ibar Ltda e a Empresa Tamarana Metais Ltda.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SEALEY, C. Short rotary furnace systems in the processing of battery scrap. **Metal Bulletin Monthly**. Jun. 1981.
2. ROUSSEAU, M. Lead scrap processing in rotary furnaces: A review. **Conservation & Recycling**, v.10, n.2/3, p. 99-105, 1987.
3. SUTTIE, A. B. Lead recycling via rotary furnaces. In: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 1995. **Proceedings...** 1995. p. 329-336.
4. CHAVEZ, F. et al. Optimizing rotary furnace smelting of battery residue. In: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 1995. **Proceedings...** 1995. p. 337-347.
5. TASCHLER, T.; KÖFFEL, M. Refractories for the copper and lead industry. In: European Metallurgical Conference, 2005, Dresden. **Proceedings...** Dresden – Germany, 2005. p. 1045-1067.
6. LEE, W.E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. **International Materials Reviews**, v.44, n.3, p. 77-104, 1999.



7. MIYAJI, T. et al. Development of Cr_2O_3 -free castable refractories for waste melting furnace. **J. Tech. Assoc. Refract. Japan**, v.22, n.3, p. 250-252, 2002.
8. ZHANG, S.; LEE, W.E. Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion. **International Materials Reviews**, v.45, n.2, p. 41-58, 2000.

EVALUATION OF CASTABLE REFRACTORIES BY SECONDARY LEAD SMELTING IN SHORT ROTARY FURNACE SLAG ATTACK

ABSTRACT

The refractory lining of short rotary furnaces for secondary lead smelting is generally made by burned magnesia-chromite bricks and the employment of castable refractories is not found in the literature. Therefore, with the purpose of examining the use of castable refractories and Cr-free products, six commercial castables were selected and tested in a crucible corrosion test. Three are no-cement castables based on fused mullite, alumina-zirconia-silica (AZS fused grain) and alumina-spinel (on matrix) and one is low-cement castable based on alumina-spinel (on aggregate). Two low-cement castables based on alumina-chrome were tested for confrontation. The results of slag attack showed that the more promising castable for employment in short rotary furnace of secondary lead smelting is the no-cement castable based on AZS fused grain, being the only to show higher performance than the castables containing Cr_2O_3 .

Key-words: secondary lead, short rotary furnace, castable refractories.

APÊNDICE D

CRUCIBLE CORROSION TEST TO EVALUATE THE PERFORMANCE OF $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ CASTABLE REFRACTORY FOR USE IN SHORT ROTARY FURNACE OF LEAD RECYCLING

Prestes, E.^{1*} ; Chinelatto, A. S. A.¹ ; Resende, W. S.²

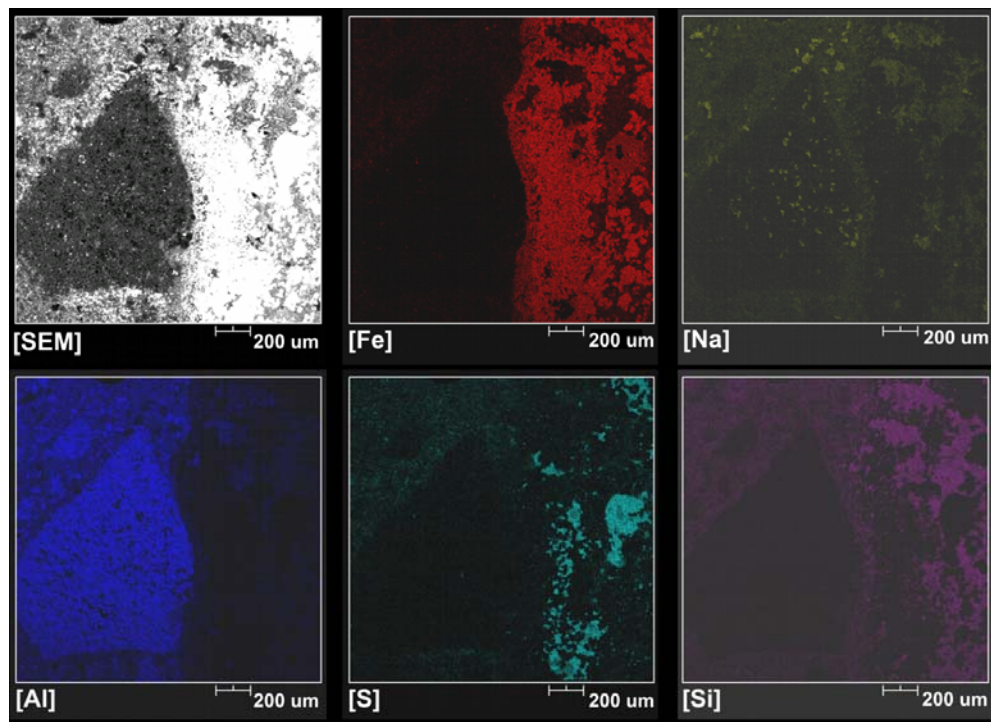
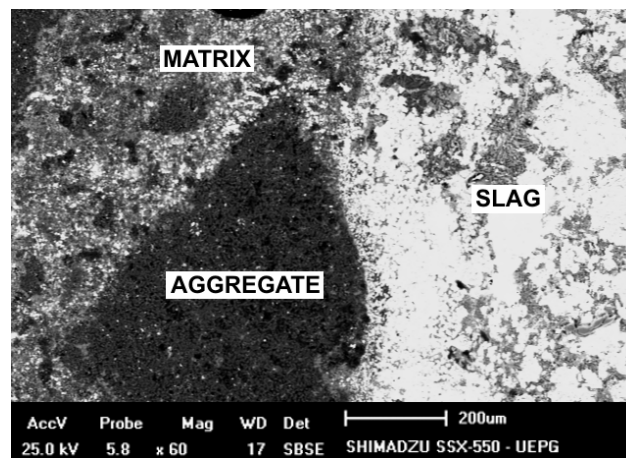
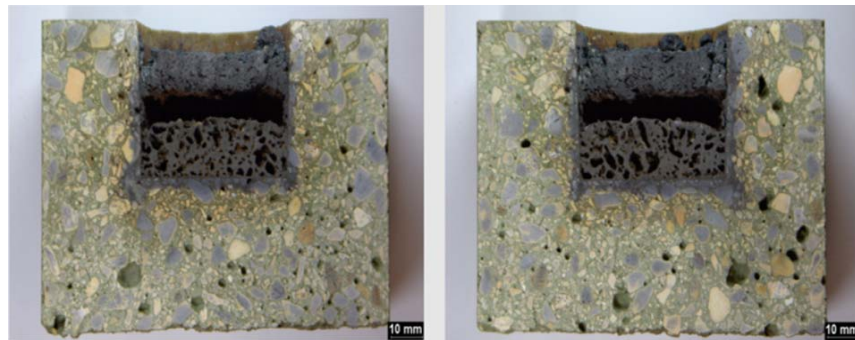
¹Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, e-mail: epres@uol.com.br

²Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários - IBAR

The recycled lead obtained mainly from the recovery of lead from lead-acid batteries is named secondary lead [1]. The process of smelting and reduction is carried out in a short rotary furnaces where the lead metallic scrap composed of Pb, PbO_2 and PbSO_4 is added together with C and Fe as reductant agents and Na_2CO_3 as flux [2]. The oxi-reduction reactions happen at temperatures above 1000°C and the slag produced in the process presents high content of FeO component. The corrosion by slag attack is the main wear mechanism in furnaces of the lead industry. Burned magnesia chromite bricks are the standard product for the lining since MgO shows good resistance to solvent action of FeO and the Cr_2O_3 improve the hot mechanical resistance [3,4]. The employment of castable refractory in short rotary furnace of secondary lead smelting is not found in the literature. In some waste melting furnaces the material for the working lining are $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ castable refractories, which have greatly extended the lining life [5]. Therefore, with the purpose of examining the use of castable refractory in short rotary furnace of secondary lead smelting, one commercial castable based on 81% Al_2O_3 -3,5% Cr_2O_3 was selected for the evaluation of slag infiltration potential in refractory material by static slag attack "crucible corrosion test". The sample test was molded following the technical data supplied by the manufacturer and it was burned at a rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$ to 1000°C and held at this temperature for 5 hours. In the crucible corrosion test the hole is filled with slag and exposed to high temperature to promote slag-refractory interaction. For this test the sample was filled with 170 grams of secondary lead slag and heated at a rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$ to 1400°C and held at this temperature for 5 hours. The slag chemical composition was 51,9% FeO; 15,9% SO_3 ; 13,2% Na_2O ; 10,4% SiO_2 ; 2,09% Al_2O_3 ; 1,96% CaO; 1,56% PbO and 2,99% others. After the slag attack test the cross section of the sample was obtained with a photographic digital camera as seen in picture 1. The low slag infiltration shows the good performance of castable refractory. Picture 2 shows the backscattered electron image of refractory-slag interface and picture 3 shows the EDS mapping image for the main elements of the slag (Fe, S, Na and Si). As seen the FeO is the main corrosive agent of secondary lead slag due to its reaction with refractory components (matrix and aggregate) and the formation of low melting compounds. EDS mapping image of refractory slag interface (Picture 3) shows that there was no diffusion of the Fe element inside of the refractory microstructure. This behavior is due to the presence of Cr_2O_3 in the refractory composition which has low solubility saturation in FeO rich slag and also the indirect dissolution of Cr_2O_3 in the slag due to formation of $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ and consequently retarding the corrosion process [6]. The slag attack result obtained by the tested product shows the possibility of using of refractories castable in a short rotary furnace of secondary lead smelting. Also the use of monolithic materials can increase the life of refractory lining.

References:

- [1] R. Jolly and C. Rhin, Resources, Conservations and Recycling 10 (1994) 137-143.
- [2] F. Chavez, R.D. Morales, A. Romero and A. Guerrero, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials (1995) 337-347.
- [3] T. Taschler and M. Köffel, European Metallurgical Conference (2005) 1045-1067.
- [4] Poirier and M. Bouchetou, Refractories Applications Transactions 2 (2006) 1-8.
- [5] K. Okamoto, T. Miyaji and Y. Miyagishi, J. Tech. Assoc. Refrac. Japan 24 (2004) 9-13.
- [6] H-Y. Yang and C.F. Chan, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 1074-1077.



Picture 1. Cross section photographic image made of refractory after the static corrosion test "crucible test".

Picture 2. Backscattered electron image of refractory-slag interface.

Picture 3. EDS mapping image of refractory-slag interface for Fe, Na, Al, S and Si.

APÊNDICE E

Post mortem analysis of magnesia-chromite refractory brick used in short rotary furnace of secondary lead smelting

Prestes, E. ^{(1)*}, Chinelatto, A.S.A. ⁽¹⁾ and Resende, W.S. ⁽²⁾

- (1) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação, Av. Carlos Cavalcanti, 4748, Campus Universitário de Uvaranas, Ponta Grossa, PR, 84030-900, epres@uol.com.br.
(2) Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários - IBAR, Departamento de Desenvolvimento e Tecnologia, Avenida Ibar, 2-08559-470, Poá, SP, 08559-470, wsresende@ibar.com.br.

Abstract – The short service life of burned magnesia-chromite bricks employed in the lining of short rotary furnaces of secondary lead smelting is a great problem. Therefore, this paper relates the after use analysis of a commercial brick supplied by a secondary lead producer. The used brick shows parallel cracks to the hot face, indicating damage due to structural spalling. Backscattered electron image of infiltrated region and refractory-slag interface shows the good resistance to FeO rich slag attack and that the agent of structural spalling there was the strongly Pb-infiltration.

The production of lead from secondary sources, such as lead scrap or batteries, utilizes short rotary furnaces for smelting and reduction of lead metallic scrap [1]. Burned magnesia-chromite bricks are the standard product for the lining of furnaces in lead industry where the short service life is a great problem [2]. Therefore, this paper relates the post mortem analysis of a commercial brick supplied by a secondary lead producer. The used brick shows parallel cracks to the hot face, indicating damage due to structural spalling. A cross section of the brick was analyzed using a scanning electron microscope (model SS-550, Shimadzu) equipped with an energy-dispersive spectroscopy (EDS) analyzer (model SEDX-550, Shimadzu). The figure 1 shows the backscattered electron image of infiltrated region (fig.1A) and the refractory-slag interface (fig.1.B), the chemical composition analyzed with EDS is given in the table1. The bright phase in the microstructure of infiltrated region (fig. 1A) is metallic lead. How the burned magnesia-chromite brick has good resistance to FeO rich slag attack (high content of FeO in the refractory-slag interface, see table 1) once MgO shows good resistance to solvent action of FeO and the Cr₂O₃ improve the hot mechanical resistance, the agent of structural spalling there was only due to Pb-infiltration [3].

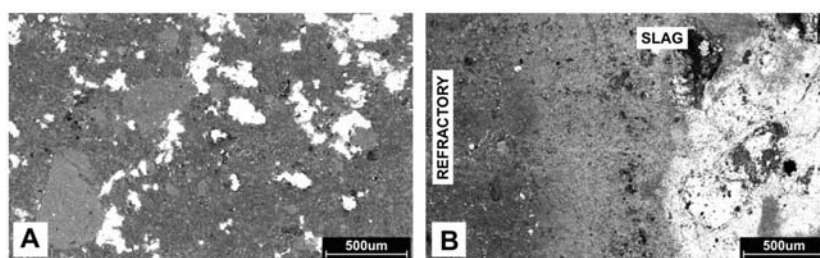


Figure 1: Backscattered electron image of infiltrated region (A) and refractory-slag interface (B).

Table 1: Chemical composition - mass%.

Component	Infiltrated region	Refractory-slag interface
Na ₂ O	5,55	6,16
MgO	25,11	19,93
Al ₂ O ₃	2,72	1,90
SiO ₂	3,72	7,02
CaO	3,17	0,54
Cr ₂ O ₃	4,76	2,58
FeO	4,81	17,52
PbO	50,16	44,35

References

- [1] SUTTIE, A. B. Lead recycling via rotary furnaces. In: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 1995. **Proceedings...** 1995. p. 329-336.
[2] TASCHLER, T.; KÖFFEL, M. Refractories for the copper and lead industry. In: European Metallurgical Conference, 2005, Dresden. **Proceedings...** Dresden – Germany, 2005. p. 1045-1067.
[3] POIRIER, J.; BOUCHETOU, M. L. Influence of iron oxides on corrosion of refractories used in steel making. **Refractories Applications Transactions**. v.2, n.3, p. 1-8, 2006.

APÊNDICE F

SLAG ATTACK RESISTANCE OF CASTABLE REFRACTORIES FOR THE SHORT ROTARY FURNACE OF SECONDARY LEAD SMELTING APPLICATION

Eduardo Prestes ^{a,*}, Adriana Scoton Chinelatto ^a, Waldir de Sousa Resende ^b

^a Materials Engineering Department-UEPG, Avenue General Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900, Ponta Grossa, Paraná (Brazil), epres@uol.com.br, phone/fax: + 55 42 3220-3079

^b Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários – IBAR, Avenue Ibar, 2, 08559-470, Poá, São Paulo (Brazil)

Abstract

This paper provides an evaluation of commercial castable refractories by the crucible corrosion test for possible use in secondary lead smelting short rotary furnace; one mullite-zirconia fused grain and two alumina-chrome based on white and brown fused alumina were compared to five commercial burned magnesia-chromite bricks. All products were supplied by refractory Brazilian manufacturers. After the corrosion tests, the slag penetration area of the samples was measured and the refractory-slag castables interface was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Analysis (EDS) and X-Ray diffractometry. The performance of the castables was not higher than the standards burned magnesia-chromite bricks normally used in this application. Nevertheless the good slag attack resistance of alumina-chrome castable based on white fused alumina shows the use castable refractory to be very promising.

Keywords: C. Corrosion; E. Refractory; Slag attack; Secondary lead smelting

1. Introduction

The raising interest in the use of monolithic refractory lining, with consequent increase in the demand of castable refractories is based on reduction of the equipment setup and easy to localized repairs, which is possible due to several application methods. Another important aspect is the technological evolution of refractory castables, providing similar or better performance characteristics compared to shaped refractory products. Due to its higher consumption of refractories, a greater number of investigations is focused on the steel industry and little is directed to the non-ferrous segment.

For lead smelting and reduction applications scarce technical literature exists about performance and selection of refractory products, particularly in the production of lead from secondary sources, such as lead scrap or batteries. Most of the secondary lead producers usually utilize short rotary furnaces and the use of refractory castables is not found in the literature [1-3].

The schematic view and characteristics of short rotary furnace utilized in secondary lead smelting is shown in Figure 1. The oxi-reduction process occurs at temperatures around 1000°C when the lead scrap is added together with C and Fe as reducing agents and Na_2CO_3 as a flux [4-6]. Burned magnesia-chromite bricks are the standard product for the lining of short rotary furnaces of secondary lead smelting, due MgO showing good resistance to solvent action of FeO and the Cr_2O_3 improving the hot mechanical resistance [6,7].

This paper provides an evaluation of commercial castable refractories by the crucible corrosion test compared to commercial burned magnesia-chromite bricks, at the purpose of evaluating the use of castable refractories in the short rotary furnace of secondary lead smelting.

2. Materials and methods

Commercial products, three castables and five burned magnesia-chromite bricks, were selected for crucible corrosion test evaluation. Table 1 shows the properties of the castables

used supplied by the manufacturer. One is a no-cement mullite-zirconia fused grain “NC AZS” and two are low-cement alumina-chrome based on white fused alumina “LC A(W)-K” and brown fused alumina “LC A(B)-K”. The castable refractories were molded in the shape needed for the crucible corrosion test following the technical procedures and data supplied by the manufacturer. Samples were cured in the molds for 24h at 24-27°C at a relative humidity higher than 60%. The cured samples were then removed from the molds, dried at 110°C for 24h, burned at a rate of 2°C/min to 1000°C and held at this temperature for 5 h.

Table 2 shows the properties of magnesia-chromite bricks supplied by the manufacturer. The “M1 and M2” products are rebound sintered magnesia-chrome spinel brick and the “G1, G2 and G3” are magnesia-chromite direct bonded brick. The refractory bricks were supplied in the shape for the crucible corrosion test.

For the crucible corrosion test each sample was filled with a fixed amount (170g) of powdered slag and fired for 5h at 1400°C and 1500°C at a heating rate of 2°C/min. Table 3 shows the slag composition of secondary lead smelting in short rotary furnace. After the corrosion test, crucibles were cross-sectioned using a diamond wheel and their cross-sectioned profiles were photographed. The slag penetration area in each sample was measured using the analysis image software “Image-Pro Plus 5.1”.

The refractory-slag interface of each refractory castable was analyzed using a Scanning Electron Microscope (SEM) (model SS-550, Shimadzu) equipped with an Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analyzer (model SEDX-550, Shimadzu). Backscattered electron imaging was carried out using carbon-coated no polished samples.

Samples for X-ray Diffraction (XRD) powder analysis were crushed and sieved (< 325 mesh) and the spectra recorded on a X-ray unit (model XRD 6000, Shimadzu).

4. Results and discussion

4.1. Comparison of slag attack resistance of castables and bricks

Figures 2 and 3 show the cross sections of castables and brick samples after the crucible corrosion test for 5h at 1400°C and 1500°C. The slag penetration area was bright detached in order to improve visualization. The slag penetration area of castables and bricks is compared in Figure 4.

Rebound sintered magnesia-chrome spinel bricks “M1 and “M2” showed excellent slag attack resistance and good to regular resistance for the magnesia-chromite direct bonded bricks “G1, G2 and G3”. The slag attack resistance of castable refractories was not excellent but stretched out close to magnesia-chromite bricks. The alumina-chrome castable based on white fused alumina “LC A(W)-K” was similar to the good slag attack resistance of magnesia-chromite bricks.

The “NC AZS” castable at 1400°C presented excellent corrosion resistance, however, at higher temperature (1500°C) higher slag attack was observed.

4.2. Analysis of the castable refractories to slag attack

Figure 5 shows the XRD pattern of refractory-slag interface sample of “LC A(B)-K” castable after crucible corrosion test at 1400°Cx5h that indicated the presence of Cr-spinel phase (FeCr_2O_4). The Cr-spinel was identified at the refractory-slag interface for both Cr_2O_3 -containing high alumina castable refractories in the two corrosion test temperatures. For the Cr_2O_3 -containing high alumina castable refractories under the FeO rich slag attack only a small amount of Cr_2O_3 dissolved by slag at the interface is needed before the slag becomes saturated with respect to Cr-spinel. Therefore the FeO rich slag contributed to formation of Cr-spinel phase which retarded the corrosion process due to indirect dissolution of Cr_2O_3 [8].

Figure 6 shows the backscattered electron image of slag-refractory interface of the Cr_2O_3 -containing high alumina castable refractories for the two corrosion test temperatures. The “LC A(W)-K” castable presented a good performance against slag penetration for the two test temperatures and “LC A(B)-K” castable showed good resistance at 1400°C but regular resistance at 1500°C due to the higher matrix infiltration. The better performance of “LC A(W)-

K" than "LC A(B)-K" castable was due to lower level of SiO_2 in the chemical composition resulting from the use of high purity white fused alumina raw material.

This is validated by the XRD pattern of Cr_2O_3 -containing high alumina castable refractories burned at 1000°C presented in Figure 7, which indicates the presence of free-silica for the "LC A(B)-K" castable. The free-silica in the microstructure reacts with slag components like FeO , Na_2O and PbO and can form low melting compounds and increase matrix infiltration.

Figure 8a shows the backscattered electron image of slag-refractory interface of "NC AZS" castable after crucible corrosion test at $1500^\circ\text{C} \times 5\text{h}$. The slag region near the interface with the refractory detailed in Figure 8b, shows particles of ZrO_2 loosened from mullite-zirconia grain in slag and the presence of long needles of fayalite, as indicated in the XRD pattern of Figure 9. Figure 10 shows the backscattered electron image and the associated EDS compositional maps of a mullite-zirconia grain in a corroded region of the refractory-slag interface indicating that the mullite matrix of the aggregate is strongly corroded by the FeO present in the slag.

The attack of mullite matrix of the aggregate by FeO can be explained on the basis of the $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ternary diagram, presented in Figure 11a. Drawing a line between the FeO and the mullite composition, all potential reaction products between mullite and the FeO at equilibrium must be located in this line [9]. The composition of the line must move in a direction toward the composition of the FeO crossing compatibility triangles where a liquid phase forms at the refractory-slag interface. Even when the temperature is as low as $\sim 1200^\circ\text{C}$, this liquid phase dissolves the mullite matrix of the AZS aggregate promoting the loosening of ZrO_2 particles. The reaction continues until the global composition enters into the $\text{FeO-FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ compatibility triangle.

The XRD pattern of "NC AZS" castable after burning at 1000°C , presented in Figure 12, shows that, beside mullite-zirconia aggregate, a zircon mineral phase is also in the refractory microstructure. Figure 11b shows that the zircon is also strongly corroded by FeO leading to the formation of a liquid phase at low temperatures ($\sim 1200^\circ\text{C}$). The fayalite observed in Figure 8 at the refractory-slag interface was formed during cooling and was similar to the product of reaction between mullite of the AZS aggregate with FeO and zircon with FeO .

The great difference between the results of the slag penetration of the “NC AZS” castable at the two test temperatures (Figure 4) is due to decrease of the slag viscosity in the refractory interface. The loosened ZrO_2 particles increase the slag viscosity at the refractory-slag interface. For the test at 1400°C this effect promotes low slag penetration, nevertheless at 1500°C the higher content of liquid phase formed and the lower slag viscosity result in higher slag penetration.

5. Conclusions

The performance of the evaluated castable refractories was not higher than the standards burned magnesia chromite bricks used in short rotary furnaces of secondary lead smelting, but the good slag attack resistance of alumina-chrome castable based on white fused alumina “LC A(W)-K” shows that the used of castable refractory may be promising.

An important aspect is that the castable refractories utilized in this research are commercial products not specific for this application, therefore an improvement in chemical composition, raw materials and particle size distribution may increase the castables slag attack resistance.

References

1. C. SEALEY, Short rotary furnace systems in the processing of battery scrap. Metal Bulletin Monthly (1981).
2. M. ROUSSEAU, Lead scrap processing in rotary furnaces: A review. Conservation & Recycling 10 (1987) 99-105.
3. A.B. SUTTIE, Lead recycling via rotary furnaces, in: Proceedings of the Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 1995, pp. 329-336.
4. F. CHAVEZ, R.D. MORALES, A. ROMERO, A. GUERRERO, Optimizing rotary furnace smelting of battery residue, in: Proceedings of the Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 1995, pp. 337-347.

5. U. KAMMER, G. SCHENKER, H.D. WIEDEN, Secondary lead smelting using a silica slag, in: Proceedings of the EPD Congress, 1993, pp. 917-926.
6. T. TASCHLER, M. KÖFFEL, Refractories for the copper and lead industry, in: Proceedings of the European Metallurgical Conference, 2005, pp. 1045-1067.
7. J. POIRIER, M.L. BOUCHETOU, Influence of iron oxides on corrosion of refractories used in steel making, Refractories Applications Transactions 2 (3) (2006) 1-8.
8. H-Y. YANG, C.F. CHAN, Corrosion resistance and microstructure of high-alumina refractories based on the rotary slag test, Journal of the American Ceramic Society 73 (4) (1990) 1074-1077.
9. D.A. BROSNAM, Corrosion of refractories, in: M. DEKKER, Refractories Handbook, Clemson, 2004, pp. 39-77.
10. W.E. LEE, S. ZHANG, Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories, International Materials Reviews 44 (3) (1999) 77-104.
11. T.S. JONES, S. KIMURA, A. MUAN, Phase relations in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, Journal of the American Ceramic Society 50 (3) (1967) 137-142.

Figures and Legends

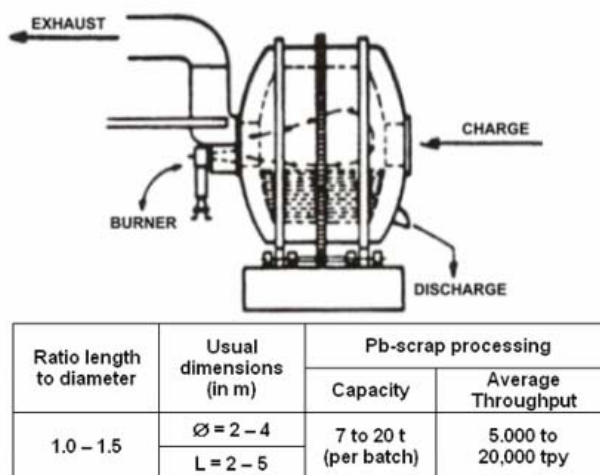


Figure 1 Schematic view and characteristics of short rotary furnace [2].

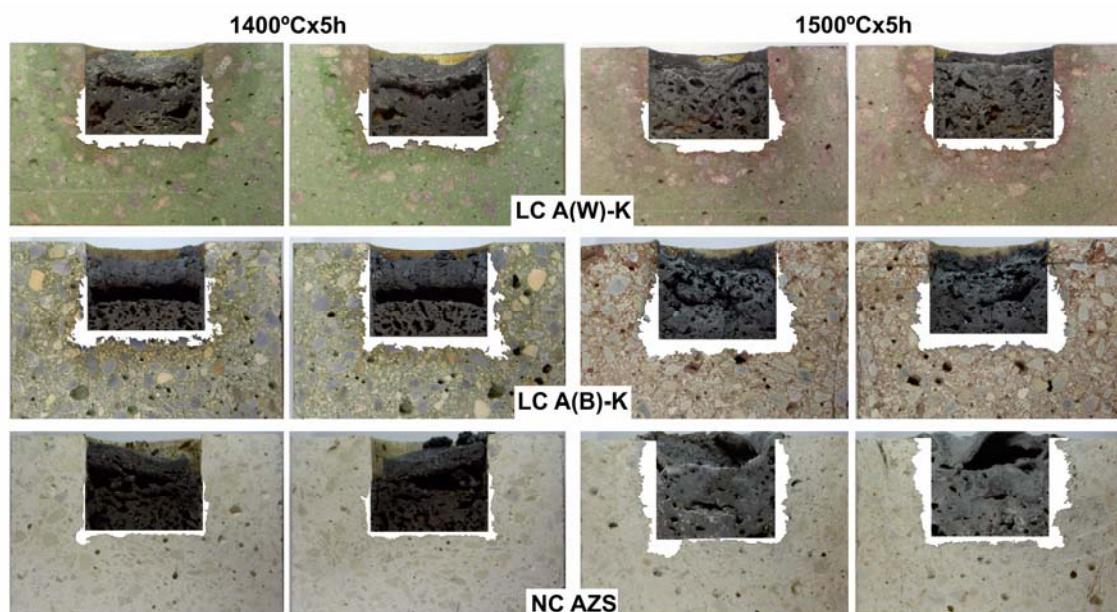


Figure 2 Cross sections of castable samples after crucible corrosion tests.

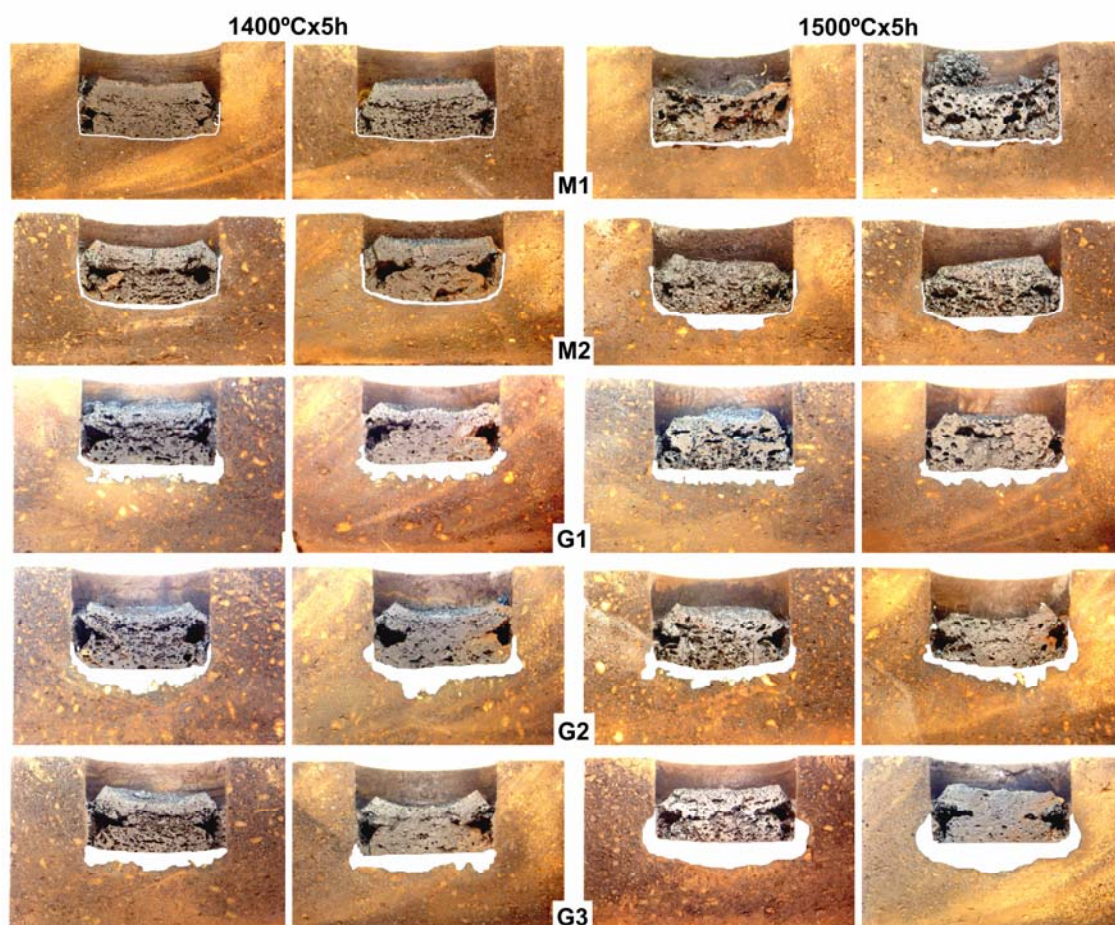


Figure 3 Cross sections of brick samples after crucible corrosion tests.

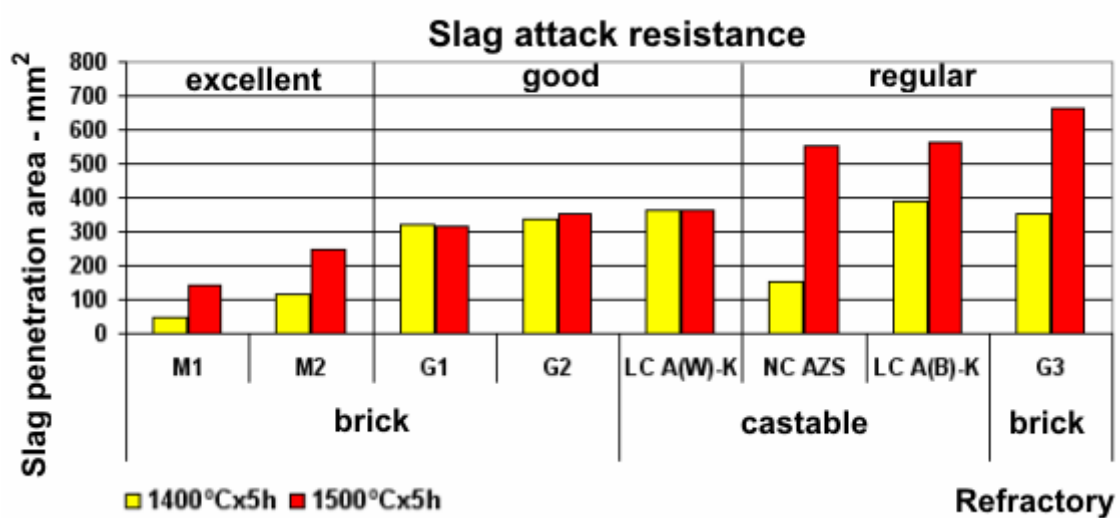


Figure 4 Slag penetration area of castables and bricks.

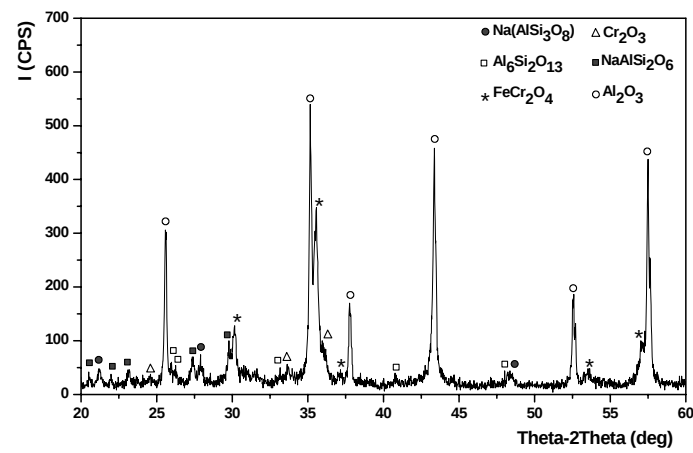


Figure 5 XRD spectra for slag-refractory interface for “LC A(B)-K” castable after crucible corrosion test at 1400°Cx5h.

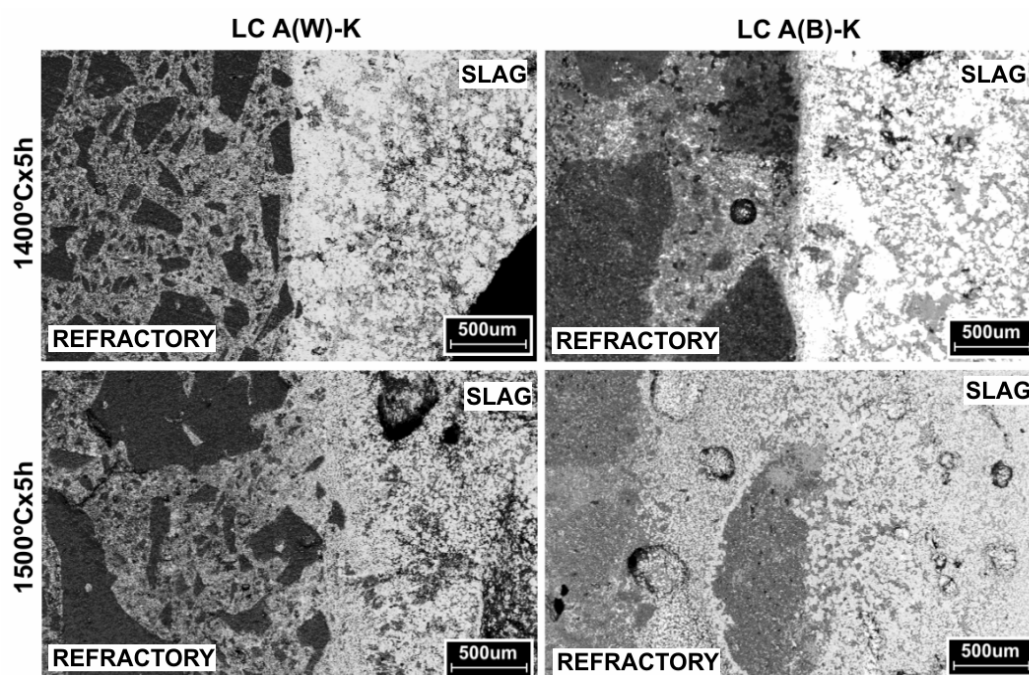


Figure 6 Backscattered electron image of slag-refractory interface for “LC A(W)-K” and “LC A(B)-K” castables.

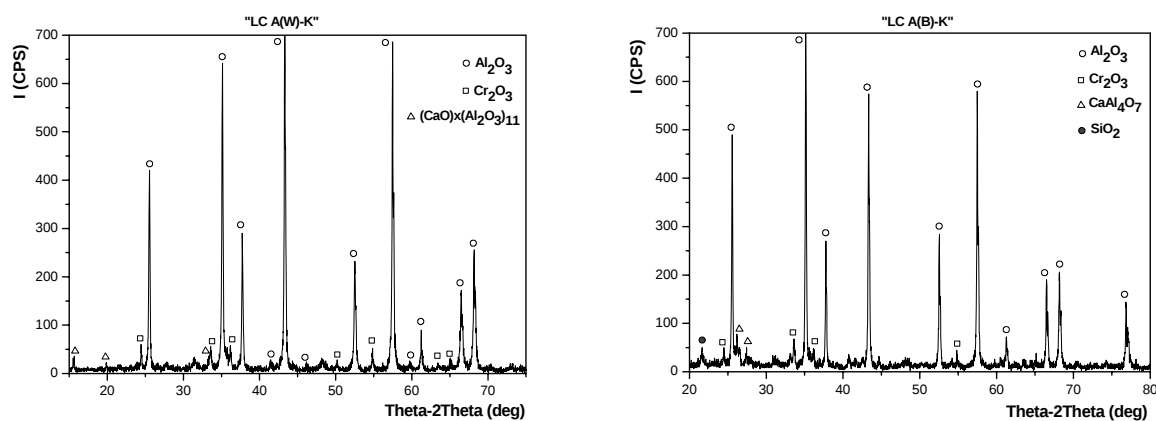


Figure 7 XRD spectra of Cr_2O_3 -containing high alumina castable refractories after burning at 1000°C . Castables: "LC A(W)-K" (left) and "LC A(B)-K" (right).

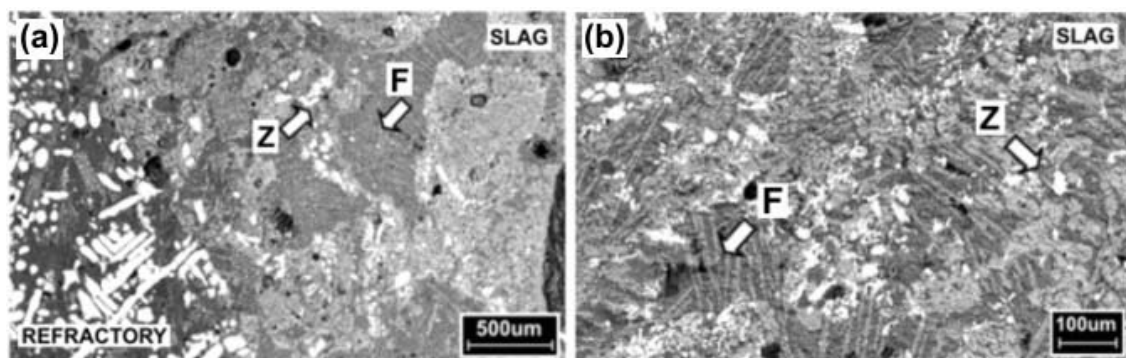


Figure 8 Backscattered electron image of slag-refractory interface, after crucible corrosion test at $1500^\circ\text{C} \times 5\text{h}$, of "NC AZS" castable (a) and details of slag near the interface with the refractory (b), showing loosened ZrO_2 particles (Z) and long needles of fayalite (F).

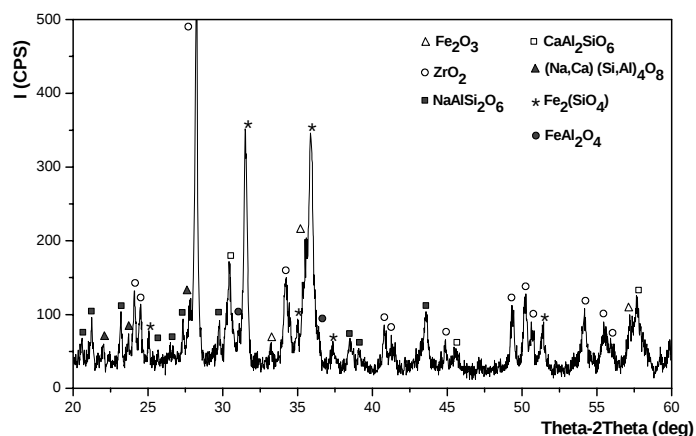


Figure 9 XRD spectra of the slag sample near the interface with the refractory surface, after crucible corrosion test at 1500°Cx5h, indicating the presence of loosened ZrO_2 and fayalite.

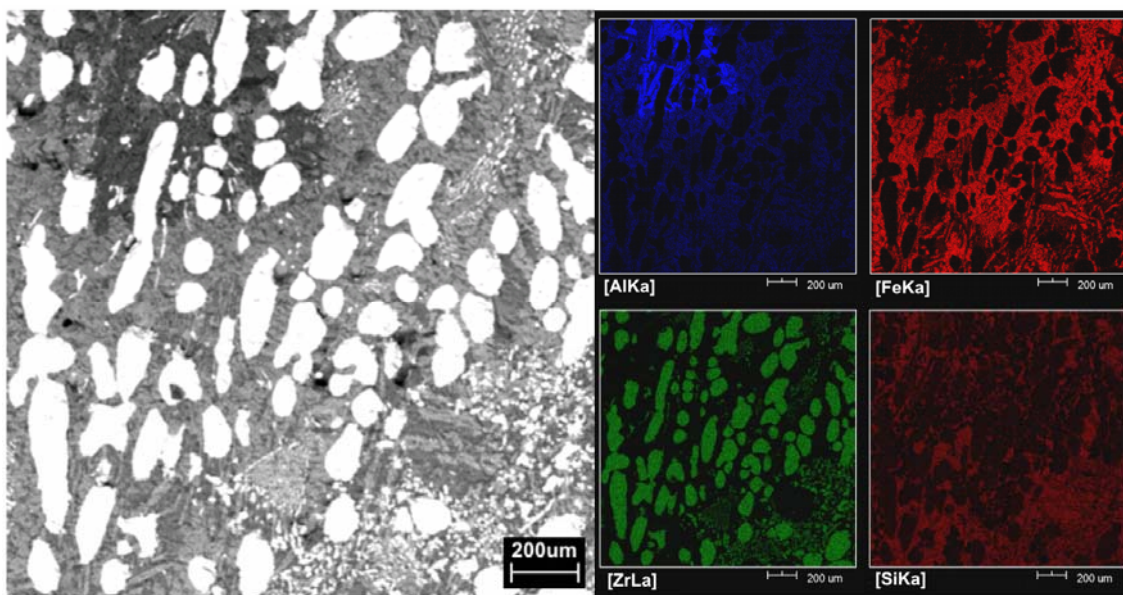


Figure 10 Backscattered electron image of a corroded mullite-zirconia grain after crucible corrosion test at 1500°Cx5h and the associated EDS compositional maps for Al, Fe, Zr and Si.

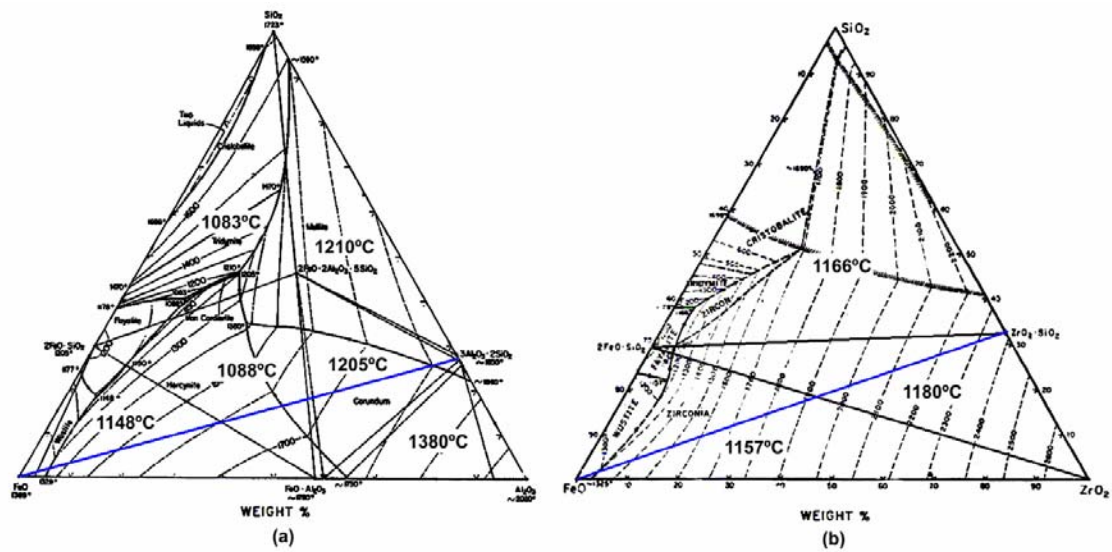


Figure 11 Phase diagram for the $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (a) and $\text{FeO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (b) systems [10-11].

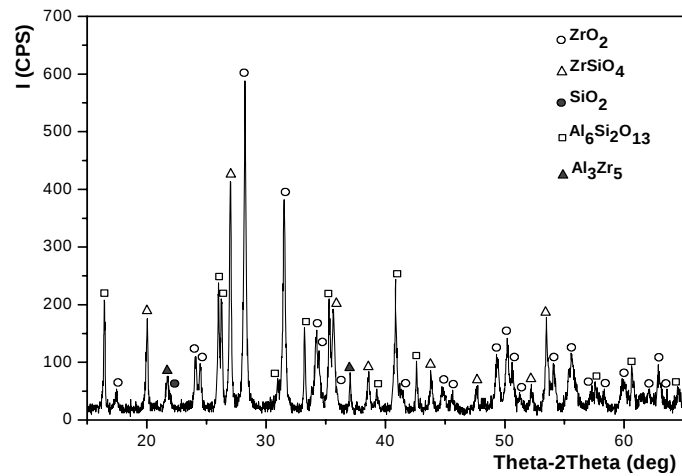


Figure 12 XRD spectra of no-cement mullite-zirconia fused grain "NC AZS" castable refractory after burning at 1000°C.

Tables

Table1 Castables properties.

Refractory castable		LC A(W)-K	LC A(B)-K	NC AZS
Maximum service temperature - °C		1700	1650	1700
Bulk density - g/cm ³	110°Cx24h	2.95	2.65	3.28
	1000°Cx5h	2.95*	2.65	3.28
Cold crushing strength - MPa	110°Cx24h	39.2	65.0	60.0
	1000°Cx5h	49.0*	60.0	120.0
Chemical composition - mass%	Al ₂ O ₃	92.0	81.0	36.0
	SiO ₂	3.5	12.0	25.0
	ZrO ₂	-	-	38.0
	Cr ₂ O ₃	3.0	3.5	-
	CaO	2.0	1.0	-
	Fe ₂ O ₃	0.3	1.0	0.4
Required water - %mass		6.5	4.2	4.5**

* (815°Cx5h) ** (silica colloid)

Table 2 Bricks properties.

Refractory brick		M1	M2	G1	G2	G3
Bulk density - g/cm ³		3.15	3.05	3.20-3.32	3.08-3.20	2.99-3.23
Cold crushing strength - MPa		75.0	80.0	55.0-95.0	25.0-75.0	30.0-110.0
Chemical composition - mass%	MgO	63.0	61.5	63.0-68.0	62.5-66.5	61.0-67.0
	Cr ₂ O ₃	19.7	19.0	max. 15.0	14.5-18.5	14.5-18.5
	Fe ₂ O ₃	9.4	12.0	max. 8.0	-	max. 9.5
	Al ₂ O ₃	5.9	-	max. 9.0	-	6.0-9.0
	SiO ₂	1.5	1.0	max. 1.3	-	max. 2.0
	CaO	-	-	-	-	max. 0.65
Apparent porosity - %		14.5	17.0	11.0-15.0	13.5-17.5	13.0-20.0

Table 3 Chemical composition of slag.

Component	FeO	SO ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	PbO	Others
Content - %	51.9	15.9	13.2	10.4	2.09	1.96	1.56	2.99